

**FERROCENYLSUBSTITUIERTE ALLYLKATIONEN,
DITHIOLE UND AZOLE**

JÖRG BUCHWEITZ

Ferrocenylsubstituierte Allylkationen,
Dithiole und Azole

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Jörg Buchweitz
aus Gräfelfing

Januar 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Szeimies

Tag der mündlichen Prüfung: 19.02.1987

Zur Beurteilung eingereicht: 12.01.1987

Für Karin und meine Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554808_0015

Auch die strenge wissenschaftliche Forschung
kann ohne das freie Spiel der
Einbildungskraft nicht vorwärtskommen. Wer
nicht gelegentlich auch einmal kausalwidrige
Dinge zu denken vermag, wird seine
Wissenschaft nie um eine neue Idee
bereichern können.

Max Planck

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1983 bis August 1986 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, für viele wertvolle Anregungen, seine engagierte Anleitung zu wissenschaftlichem Arbeiten, sowie für den eingeräumten Freiraum zur Verwirklichung eigener Ideen.

Allen, die auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle ein herzliches Dankeschön sagen:

- Herrn Dr. H.-U. Wagner für die Durchführung von HMO-Rechnungen und kritische Diskussionen spektroskopischer Probleme;
- meinen Kolleginnen und Kollegen für die kameradschaftliche, kooperative Atmosphäre im Arbeitskreis, sowie für viele Diskussionen und Gespräche;
- Frl. E. Pauser und Frl. B. Janker für die eifrige und geschickte Mitarbeit am experimentellen Programm;
- den Forschungspraktikanten R. Stucka, W. Schneider, D. Mang, W. Mahr und U. Strüber für ihre Unterstützung;
- Frau C. Korb für die Auswertung der Elektronenspektren und die Arbeit am Rechner;
- Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die zuverlässige Ausführung der Mikroanalysen;
- Herrn H. Huber, Herrn R. Seidl, Frl. E. Jungmann, Frl. C. Rohrmeier, Frl. I. Kronseder und Frl. I. Janetschek für die geschickte Aufnahme der Spektren und die erfreuliche Zusammenarbeit;
- Herrn Dr. J. Hocker und Herrn Dr. G. Heywang, Bayer AG Leverkusen, für die Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen;
- meinem Kollegen F. Closs für sorgfältiges Korrekturlesen;
- und nicht zuletzt meiner Frau für die maschinenschriftliche Abfassung der Arbeit und das Zeichnen der Formelbilder.

Inhaltsverzeichnis

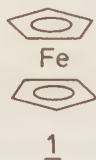
A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B	Allgemeiner Teil	11
1.	Neue α -Ferrocenylcarbeniumsalze und Ferrocenylallylkationen	11
1.1	Literaturübersicht und Synthesestrategie	11
1.2	Synthese von Vorstufen für Ferrocenylallylkationen	13
1.2.1	Synthese des Enaminoketons 37	13
1.2.2	Umsetzung von 1,1'-Diacetylferrocen (38) mit Brederick's Reagens (36)	15
1.2.3	Synthese der Oxoketenmercaptale 41 , 42 und 43	16
1.2.4	Synthese des Keten-S,N-acetals 44	18
1.2.5	Umsetzung von 42 mit Lawesson-Reagens (45)	20
1.3	Chlorferrocenyliminiumsalze	22
1.3.1	Umsetzung von 37 mit Phosgen	22
1.3.2	Chlorformylierung von 1,1'-Diacetylferrocen (38)	23
1.3.3	Synthese des Chlorpentadieniminiumsalzes 56	26
1.3.4	Darstellung des Ferrocen-1,1'-bis-chlormethyleniminiumsalzes 60	27
1.4	Alkoxyferrocenyliminiumsalze	29
1.4.1	Allgemeines	29
1.4.2	Alkylierung des Enaminoketons 37	30
1.4.3	Alkylierung der Oxoketenmercaptale 41 und 43	32
1.5	Ferrocenylvinamidiniumsalze	35
1.6	Einfache Ferrocenyliminiumsalze	38
1.6.1	Allgemeines	38
1.6.2	Synthese des Propeniminiumsalzes 82	39
1.7	Diskussion der Spektren der Ferrocenylallylkationen	42
1.7.1	UV/VIS-Spektren	42
1.7.1.1	Allgemeines	42
1.7.1.2	Diskussion	43
1.7.2	^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren	51
1.8	Elektrochemische Untersuchungen	58
1.9	Reaktion mit Nucleophilen	59

1.9.1	Allgemeines	59
1.9.2	Hydrolyse von Ferrocenylallylkationen	60
1.9.3	Thiolyse von 48b und 50b	62
1.9.3.1	Synthese von Ferrocenylthioamiden	62
1.9.3.2	Alkylthioferrocenyliminiumsalze	65
1.9.4	Reaktionen mit Kohlenstoff-Nucleophilen	68
1.9.5	Umsetzung mit bifunktionellen Nucleophilen	71
1.9.6	Herstellung von TCNQ-Salzen	73
1.10	Ferrocenyl-push-pull-olefine	78
1.10.1	Reaktion von 48b und 50b mit CH-aciden Verbindungen	78
1.10.2	Reaktion weiterer Ferrocenyliminiumsalze mit Malodinitril	84
1.10.3	Diskussion der Spektrendaten	86
1.10.3.1	Elektronenspektren	86
1.10.3.2	¹ H-NMR und ¹³ C-NMR-Spektren	96
1.10.3.3	IR-Spektren	101
2	Wege zu einem neuen Tetrathiafulvalen	103
2.1	Allgemeines	103
2.2	Synthese von 1,1'-Bis-chloracetyl-ferrocen (147)	106
2.3	Reaktion von 147 mit Schwefelnucleophilen	107
2.4	Synthese von Ferrocen-1,1'-bis-1,3-dithioliumsalzen	108
2.4.1	Ringschlußreaktion von 151	108
2.4.2	Reaktion von 153 mit Nucleophilen	111
2.4.3	Synthese der 1,3-Dithioliumsalze 156 und 157	112
2.4.4	Synthese des 1,3-Dithioliumsalzes 159	114
2.5	Elektrochemische Untersuchungen	115
2.6	Versuche zur Synthese von 145	118
3	Neue organische Redoxsysteme	121
3.1	Allgemeines	121
3.2	Elektronenreiche Ferrocenylolefine	121
3.2.1	1,3-Dithiol-2-yliden-ferrocenylolefine	121
3.2.2	Synthese des Keten-S,N-acetals 175	124
3.2.3	Elektrochemische Untersuchungen	127
3.2.4	Oxidation von 169a	129

3.3	Elektronenreiche Ferrocenylazole	131
3.3.1	Allgemeines	131
3.3.2	Synthese der Thiazole 181 und 182	131
3.3.3	Reaktion von 181 und 182 mit Elektrophilen	133
3.3.3.1	Umsetzung mit Tetracyanethylen	133
3.3.3.2	Synthese von Fulvaleniumsalzen	136
3.3.3.3	Vilsmeier-Reaktion von 182	138
3.3.4	Oxidationsreaktionen von 181 , 182 und 112	140
3.3.4.1	Allgemeines	140
3.3.4.2	Oxidation von 181 und 182 mit Iod	140
3.3.4.3	Oxidation von 181 und 182 mit 2,3-Dichlor- 5,6-dicyan-p-benzochinon (DDQ)	142
3.3.4.4	Oxidation von 112 mit DDQ	144
C	Experimenteller Teil	147
D	Zusammenfassung	182
E	Literaturverzeichnis	189

A Einleitung und Aufgabenstellung

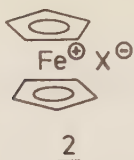
Das 1951 entdeckte Ferrocen (**1**)¹ ist die Stammverbindung aller bis heute bekannten Sandwichverbindungen.



Die für eine metallorganische Verbindung außergewöhnliche thermische und chemische Stabilität² sowie die aromatenanaloge Chemie³ regten zu theoretischen Untersuchungen über Molekülbau und Bindungsverhältnisse an⁴. Damit setzte eine ständig wachsende Flut von Veröffentlichungen über physikalische und chemische Eigenschaften der Metallocene und ihrer Derivate ein^{3b,5}. Neuere Untersuchungen der Doppelkegelstruktur von **1** ergaben, daß die Konformation der Cyclopentadienylringe aufgrund der niedrigen Rotationsbarriere nicht einheitlich ist. Die größere Anzahl der Moleküle besitzt bei Raumtemperatur ekliptische Konformation⁶.

Die einfache und billige Herstellung von Ferrocen aus Cyclopentadien und Eisen bzw. Eisensalzen in großem Maßstab⁷ eröffnete eine Vielzahl technisch bedeutender Anwendungsmöglichkeiten. Hervorzuheben ist seine Verwendung als Antiklopf- und Antirauchmittel bei flüssigen Kraftstoffen^{3c,8}, als Polymerisationskatalysator⁹, Photosensibilisator¹⁰ und Zusatz zur Veredelung von Kunststoffen¹¹. Aufgrund seiner geringen Toxizität¹² wurde Ferrocen auch zur Herstellung von Kunstdüngern¹³ und Pharmazeutika¹⁴ verwendet. So stellte man kürzlich fest, daß die einfachen Ferroceniumsalze **2**, welche durch Oxidation

von **1** entstehen, tumorhemmende Wirkung aufweisen¹⁵.



a: $X = Cl_3CCOO^- \cdot 2 \cdot Cl_3CCOOH$ ¹⁶

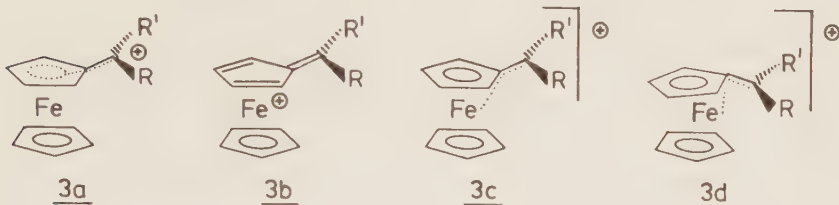
b: $X = 2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2O^-$ 4a

c: $X = FeCl_4^-$ 17

Ferrocen (**1**) vermag ohne Zerstörung seiner Doppelkegelstruktur sowohl am zentralen Eisenatom, als auch an den Cyclopentadienylringen zu reagieren^{3b} und nimmt damit im Vergleich zu den gewöhnlichen carbocyclischen Aromaten eine Sonderstellung ein. Aufgrund seines starken Donorcharakters¹⁸ zeigt **1** eine große Bereitschaft zur Reaktion mit elektrophilen Reagenzien, wobei seine Reaktivität mit der von Phenol und Furan vergleichbar ist¹⁹. Die Substitutionsreaktionen sind allerdings auf nicht stark oxidierende Medien beschränkt. Versuche der direkten Nitrierung und Halogenierung führen lediglich zur Bildung von inaktiven Ferroceniumsalzen **2** oder zur Zerstörung des Ferrocengerüsts²⁰.

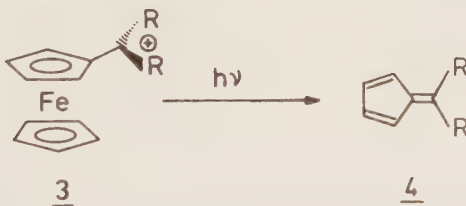
Die starke Donorwirkung des Ferrocens zeigt sich besonders deutlich in der bemerkenswert großen Stabilität von α -Ferrocenylcarbeniumionen **3**, die nicht allein durch Resonanzeffekte zwischen den α -ständigen C-Atomen und dem π -Elektronensystem des Cyclopentadienylrings zu erklären ist²¹. So war in den letzten 20 Jahren die bindungstheoretisch interessante Frage, auf welche Art sich das Eisenatom an der Stabilisierung der positiven Ladung beteiligt, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen⁵, wobei aber auch heute noch nicht alle Aspekte geklärt sind. Neben den fulvenartigen Strukturen **3a** und **3b**, wurden auch solche mit direkter Wechselwirkung zwischen den d-Orbitalen des Eisens und der exocyclischen C-C-Bindung diskutiert (siehe **3c** und **3d**). Theoretische Berechnungen²², spek-

trooskopische Untersuchungen²³ und Röntgenstrukturanalysen²⁴

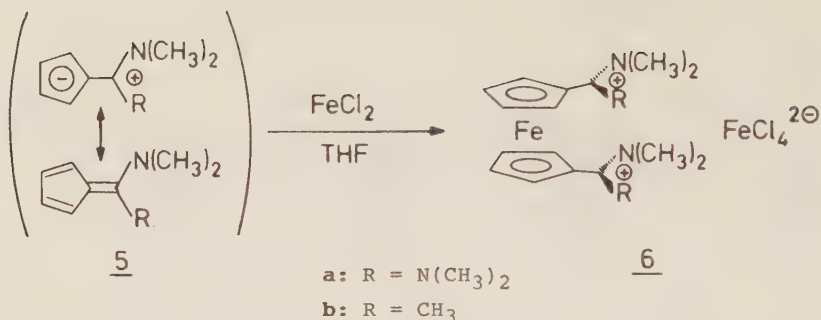


zeigen, daß die beiden Cyclopentadienylringe nicht genau parallel stehen. Das exocyclische C-Atom liegt deutlich unterhalb der Cyclopentadienylringebene in Richtung des zentralen Eisenatoms. Die exocyclische Bindung besitzt einen deutlichen Doppelbindungsanteil, was in der hohen Rotationsbarriere (ca. 100 kJ/mol) zum Ausdruck kommt²⁵. Somit dürfte Grenzformel **3d** die Struktur am besten erklären.

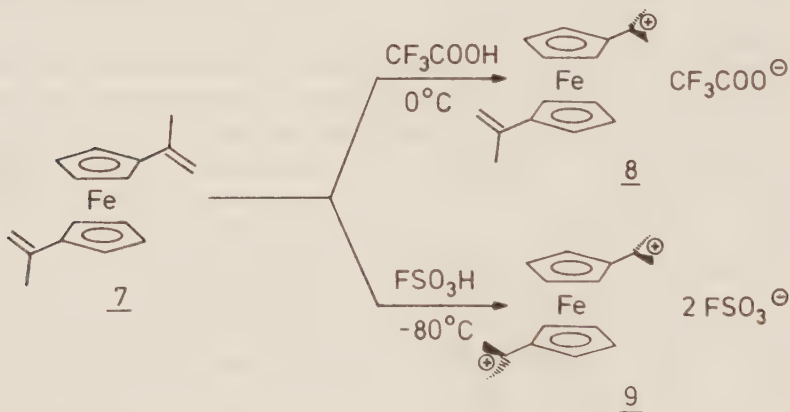
Die positive Ladung in **3** ist über das gesamte Molekül delokalisiert^{23b}, wodurch die Bindung zwischen dem Eisenatom und den Cyclopentadienylringen schwächer als in **1** ist. Die Einwirkung von UV-Licht bzw. konzentrierten Säuren führt nach wenigen Stunden zur Fragmentierung in die entsprechenden Fulvene **4**²⁶.



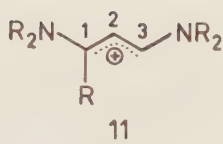
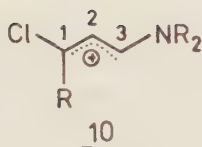
Dies stellt eine Umkehrung des normalen Reaktionsgeschehens dar, denn Fulvene bilden mit einer Reihe von Übergangsmetallen stabile Komplexe²⁷. Mueller-Westerhoff²⁸ beschrieb die Umsetzung der stark polarisierten Fulvene **5a,b** mit Eisen-II-chlorid zu den 1,1'-Bis-ferrocenylcarbeniumsalzen **6**.



Derartige Dikationen sind ohne Aminogruppen als zusätzliche Donoren nur bei tiefen Temperaturen stabil. Während sich das Monokation **8** bei Raumtemperatur spektroskopisch untersuchen läßt, zersetzt sich das Dikation **9** bei Temperaturen über -30°C sehr schnell²⁹.

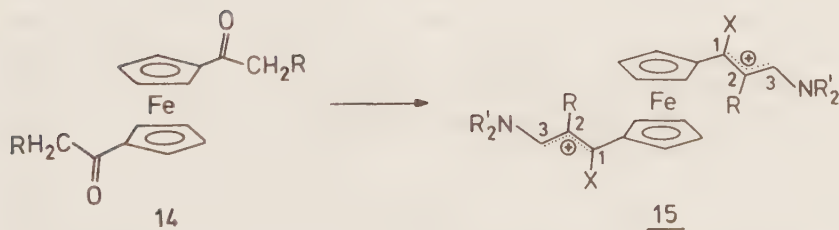
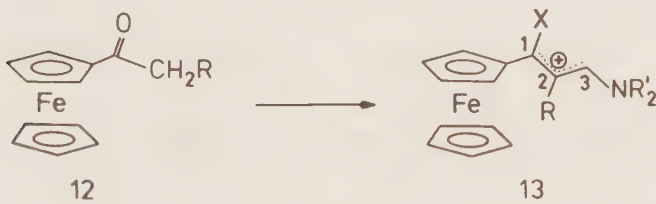


Während α -Ferrocenylcarbeniumionen intensiv untersucht wurden, ist über Ferrocenylallylkationen nur sehr wenig bekannt³⁰. Von Interesse könnten vor allem Verbindungen sein, die sich von den Chlorpropeniminiumsalzen **10**³¹ und Vinamidiniumsalzen **11**³² ableiten, die als C₃-Bausteine ein großes Synthesepotential haben.



Darüberhinaus haben Vinamidiniumsalze große Bedeutung als Sensibilisatorfarbstoffe in der Photographie³³ und beim Färben von Polyacrylnitrilfasern³⁴ erlangt. Der Einfluß des Ferrocenylsubstituenten als neue chromophore Gruppe in diesen Systemen sollte zu interessanten Farbeffekten führen.

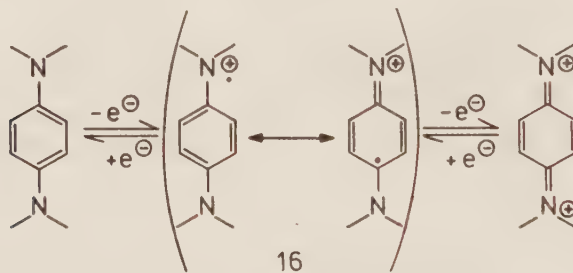
Ausgehend von den Ferrocenylketonen **12** und **14** sollten die Chlorpropeniminium- bzw. Vinamidiniumsalze **13** und **15** zugänglich sein. Derartige Allylkationen sind ambifunktionelle Systeme, d.h. Nucleophile können sowohl an C-1 als auch an C-3 angreifen. Auf die Reaktionen ambifunktioneller Ionen kann das



von Gompper und Wagner aufgestellte Allopolarisierungsprinzip³⁵ angewendet werden. Danach wird in kinetisch kontrollierten Reaktionen der Angriffsort des Nucleophils von der Ladungsdichte bestimmt. Die Allylkationensalze **13** und **15** sollten erneut die Möglichkeit geben, die Frage der Regioselektivität bei Reaktionen ambifunktionaler Kationen zu prüfen, wobei der elektronische Einfluß des Eisenatoms im Ferrocenylsubstituenten noch einen zusätzlichen Aspekt liefern könnte.

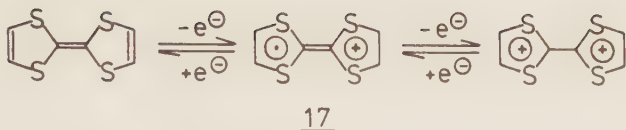
Zudem sind dikationische und polykationische Systeme wegen ihrer Redox Eigenschaften von besonderem Interesse, da bei mehrstufigen Redoxsystemen häufig stabile Radikalkationen als Zwischenstufen auftreten³⁶.

Die von Wurster³⁷ 1879 entdeckten Farbsalze **16** wurden 1925 von Weitz³⁸ als Radikalkationen erkannt.

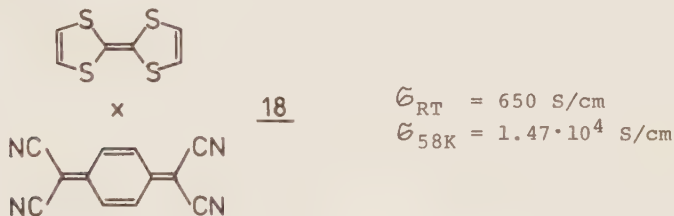


Mehrstufige Redoxsysteme haben Anwendung als Redoxindikatoren³⁹, Herbizide⁴⁰ und Redoxkatalysatoren für photographische Zwecke⁴¹ gefunden. Da sich Ferrocen (**1**) leicht reversibel zu **2** oxidieren läßt, sollten Verbindungen von **1** mit elektronenreichen Systemen neue mehrstufige Redoxsysteme ergeben.

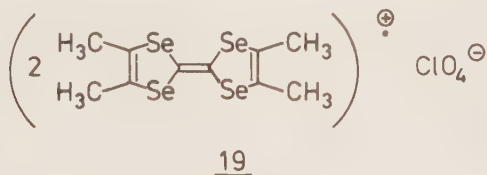
Das in den letzten 14 Jahren wohl am intensivsten untersuchte Redoxsystem ist das Tetrathiafulvalen (TTF) **17**⁴². Mit der Entdeckung, daß **17** mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ)⁴³ einen



Radikalionenkomplex **18**⁴⁴ bildet, der eine hohe eindimensionale elektrische Leitfähigkeit zeigt, begann eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der "organischen Metalle", was durch die große Zahl von Übersichtsartikeln⁴⁵ dokumentiert wird.

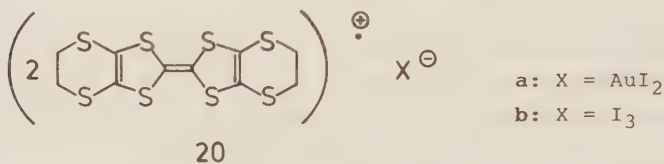


Durch Einbau verschiedener Substituenten am Tetrathiafulvalengerüst, Austausch von Schwefel gegen Selen und Tellur sowie Verwendung verschiedener Akzeptoren an Stelle von TCNQ wurde versucht, die Leitfähigkeitseigenschaften zu verbessern. Das Bechgaard'sche Salz **19**⁴⁶ zeigte unterhalb 1.4 K als erste organische Verbindung Supraleitung bei Normaldruck.

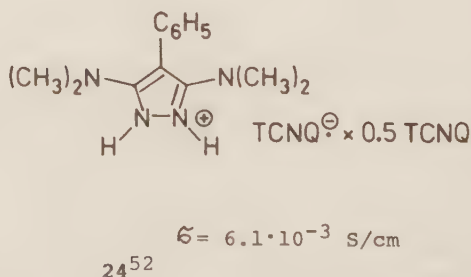
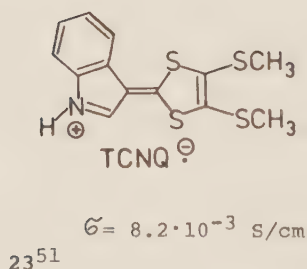
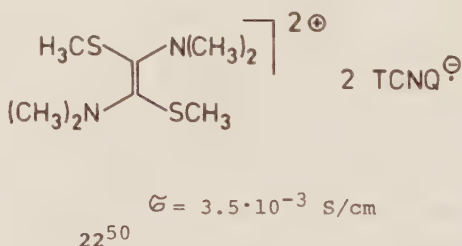
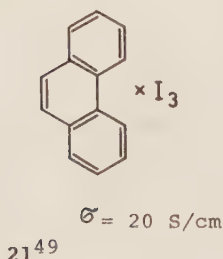


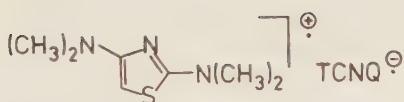
Durch Elektrokristallisation gelang es, den Komplex **20a** zu ge-

winnen⁴⁷, dessen Sprungtemperatur T_C vom metallisch leitenden zum supraleitenden Zustand bei 3.2 K liegt. Diese Rekord-sprungtemperatur konnte durch Nachbehandlung des Komplexes **20b** auf 8 K gesteigert werden⁴⁸.



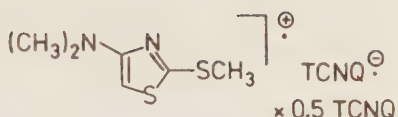
Aber auch andere elektronenreiche Verbindungen, die sich nicht vom TTF ableiten, wurden als Donoren für die Gewinnung leitfähiger Verbindungen eingesetzt. Als geeignet erwiesen sich höher anellierte Aromaten, elektronenreiche Olefine und Heterocyclen. Als Beispiele seien die Verbindungen **21** bis **26** angeführt.





$$\sigma = 6.2 \cdot 10^{-12} \text{ S/cm}$$

25⁵³

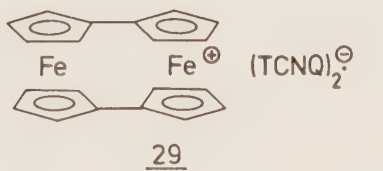
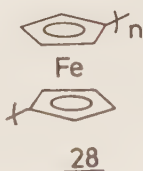
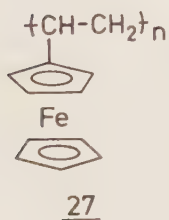


$$\sigma = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$$

26⁵⁴

Die erzielten Leitfähigkeiten sind in den meisten Fällen bemerkenswert hoch, vor allem wenn man bedenkt, daß die Messungen, ausgenommen bei Verbindung 21, nicht an Einkristallen vorgenommen wurden. Messungen entlang der Hauptkristallachse liefern in der Regel Werte, die etwa um den Faktor 10^2 höher liegen^{45b}.

Ferrocen (1) ist im Grundzustand ein Isolator, aber bei Bestrahlung mit UV-Licht im Bereich zwischen 200 nm und 295 nm wird Photoleitung beobachtet⁵⁵. Aus Polyvinylferrocen 27 und 1,1'-Polyferrocenylen 28 kann man durch partielle Oxidation mit TCNQ, Iod oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (DDQ) Materialien mit guten Halbleitereigenschaften herstellen⁵⁶.



$$\sigma = 10 \text{ S/cm}$$

Einige polymere Ferrocenderivate haben als Elektrodenmaterial u.a. in neuartigen Batterien Anwendung gefunden⁵⁷. Das einfach oxidierte [0,0]-Ferrocenophan 29 besitzt sogar eine Pulverleitfähigkeit, die etwa jener des TTF-TCNQ-Komplexes 18 ent-

spricht⁵⁸. Auch bei dieser Verbindung sollte die Kristalleitfähigkeit noch wesentlich höher liegen, aber bisher konnten keine geeigneten Einkristalle gezüchtet werden.

Es erscheint daher als lohnend, den Einfluß von Ferrocen als neuem Donorsubstituenten auf elektronenreiche Verbindungen zu studieren, denn, wie die bisherigen Erfahrungen zeigen, können bereits geringe Variationen der Substituenten im Donor- bzw. Akzeptormolekül große Änderungen der physikalischen Eigenschaften verursachen.

Aufgabe dieser Arbeit war es:

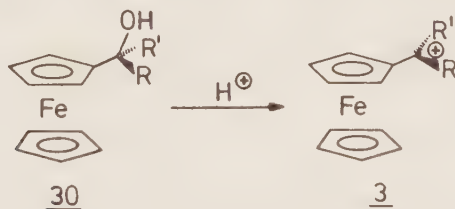
- ausgehend von Acetylferrocen und 1,1'-Diacetylferrocen stabile Ferrocenylallylkationen zu synthetisieren und ihr Synthesepotential gegenüber Nucleophilen zu prüfen.
- Ferrocen als neuen Substituenten in elektronenreiche Olefine, Azole und Dithiole einzuführen und die Auswirkungen auf Reaktivität, Redoxverhalten und Leitfähigkeit zu untersuchen.

B Allgemeiner Teil

1. Neue α -Ferrocenylcarbeniumsalze und Ferrocenylallylkationen

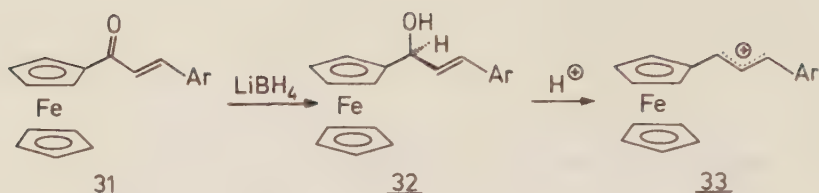
1.1 Literaturübersicht und Synthesestrategie

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, sind α -Ferrocenylcarbeniumionen **3** wegen der Delokalisierung der positiven Ladung über das gesamte Molekül besonders stabil. Ihre Salze lassen sich in einigen Fällen sogar isolieren. Die am häufigsten verwendete Synthesemethode besteht in der Dehydratisierung von



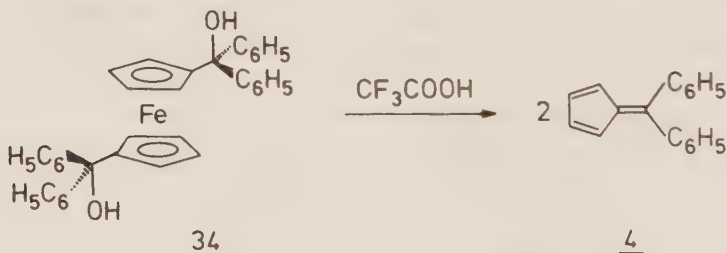
Ferrocenylalkoholen **30** durch starke Säuren in wasserfreiem Medium⁵⁹. Ferrocenylalkohole **30** sind durch Reduktion aus den entsprechenden Ketonen oder durch Kondensation von Carbonylverbindungen mit Ferrocen **1** leicht zugänglich⁶⁰.

Nesmeyanov⁶¹ gelang es, diese Methode auch auf vinyloge Systeme zu übertragen. Die Reduktion der Ferrocenchalkone **31** führte über die Allylalkohole **32** zu den sehr oxidations- und hydrolyseempfindlichen 1-Ferrocenyl-3-aryl-allylkationen **33**. Die Versuche, auf analoge Weise zu 1,1'-Bis-ferrocenylcarbeniumionen



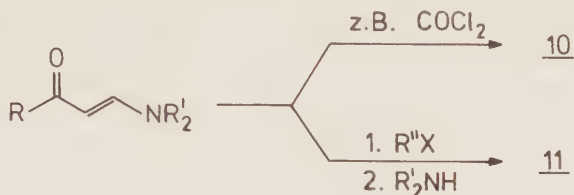
zu gelangen, waren allerdings erfolglos.

So tritt bei der Behandlung von 1,1'-Bis-ferrocenyl-diphenylmethanol 34 mit Trifluoressigsäure sofort eine Fragmentierung zu 6,6-Diphenylfulven 4 ein. Dabei eventuell auftretende kationische Zwischenstufen konnten nicht nachgewiesen werden⁶².



Die einzigen isolierten 1,1'-Bis-ferrocenylcarbeniumionen sind die schon erwähnten Salze 6a und 6b. Ihre Stabilität gründet sich hauptsächlich auf den starken Donorcharakter der Aminogruppen, wodurch eine zu große Abschwächung der Koordinationsbindung zwischen den Cyclopentadienylringen und dem Eisenatom vermieden wird. Der Einbau von Donorsubstituenten sollte also auch bei der Synthese von neuen Ferrocenylallylkationen und -dikationen zu stabilen Verbindungen führen. Als Ausgangssysteme dafür kommen vor allem donorsubstituierte α,β -ungesättigte Carbonyl- oder Thiocarbonylverbindungen in Betracht. So lassen sich z.B. Enaminoketone einerseits mit reaktiven Säurechloriden wie z.B. Phosgen, Thionylchlorid oder Phosphoryl-

chlorid zu Chlorpropeniminiumsalzen **10** umsetzen³¹; andererseits führt die Alkylierung am Sauerstoff nach anschließender Reaktion mit sekundären Aminen zu Vinamidiniumsalzen **11**.

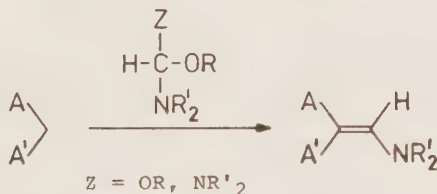


1.2 Synthese von Vorstufen für Ferrocenylallylkationen

1.2.1 Synthese des Enaminoketons **37**

Da das einzige in der Literatur⁶³ beschriebene Enaminoketon des Ferrocens (**1**) nach einer dreistufigen Synthese, ausgehend von Acetylferrocen (**35**), lediglich in schlechter Ausbeute erhalten wurde, war es notwendig, eine effektivere Methode zur Herstellung dieses Verbindungstyps zu finden.

Amidacetale und Aminalester sind einfach zugängliche, reaktive C_1 -Bausteine, die mit vielen Verbindungen, die eine aktivierte CH_2 -Gruppe besitzen, zu den entsprechenden Enaminen kondensieren⁶⁴.



Während die Umsetzung von Acetylferrocen (**35**) mit Dimethylformamid-diethylacetal (DMFA)⁶⁵ zu keiner Reaktion führte, konnte mit dem reaktiveren tert.-Butyloxybisdimethylaminome-

than (Bredereck's Reagens)⁶⁶ (36) das 3-Dimethylamino-1-ferrocenyl-2-propen-1-on (37) in 92% Ausbeute erhalten werden (spektroskopische Daten siehe Tab. 1). Die, verglichen mit anderen aromatischen Ketonen, deutlich verminderte Acidität der Methylprotonen von 35 hat ihre Ursache im ausgeprägten Donorcharakter des Ferrocens.

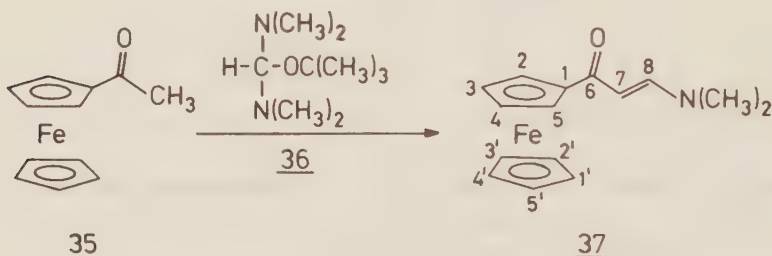
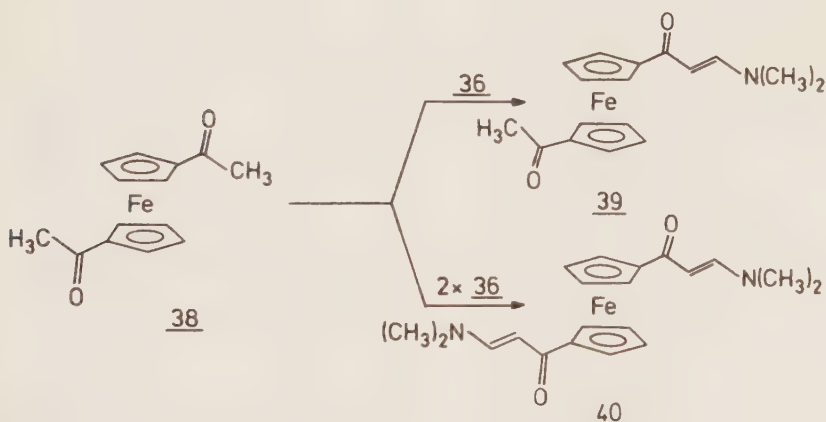


Tabelle 1: Spektroskopische Daten von Verbindung 37

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)	
2.95 s	6H $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3070	229	(4.21)
4.14 s	5H C_5H_5	2905	272	(4.01)
4.35 m	2H H-3,4	1642	332	(4.41)
4.75 m	2H H-2,5	1550	449	(2.96)
5.34 d, $J=12\text{Hz}$,	1H H-7			
7.63 d, $J=12\text{Hz}$,	1H H-8			
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]				
40.92 q, br.	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	82.60 s	C-1	
68.88 d	C_5H_5	93.20 d	C-7	
69.76 d	C-2,5	151.41 d	C-8	
70.73 d	C-3,4	191.33 s	C-6	

1.2.2 Umsetzung von 1,1'-Diacetylferrocen (38) mit Brede- reck's Reagens (36)

Da Ferrocen-1,1'-bis-enaminoketone bisher nicht bekannt waren, wurde die unter 1.2.1 beschriebene Umsetzung nun mit 1,1'-Diacetylferrocen (38) durchgeführt. Bei der Reaktion mit einem Äquivalent 36 erhält man in 78% Ausbeute das einfache Kondensationsprodukt 39. Bei Verwendung von zwei Äquivalenten 36



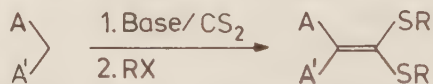
isoliert man ein Produkt, dessen spektroskopische Daten mit Struktur 40 vereinbar sind. Eine befriedigende Reinigung der zersetzlichen Verbindung konnte jedoch nicht erreicht werden. Auch Variationen der Reaktionsbedingungen führten zu keinem reineren Produkt (spektroskopische Daten siehe Tab. 2).

Tabelle 2: Spektroskopische Daten der Verbindungen **39** und **40**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
39	2.37 s 3H CH_3	3080	222 (4.74)
	3.07 s 6H $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2920	265 (3.92)
	4.43 m 4H H-3,4,3',4'	1665	329 (3.25)
	4.73 m 4H H-2,5,2',5'	1650	357 (2.99)
	5.30 d 1H H-7		449 (2.73)
	7.77 d 1H H-8		
40	3.03 s 12H $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3078	228 (4.30)
	4.37 m 4H H-3,4,3',4'	2920	274 (4.16)
	4.77 m 4H H-2,5,2',5'	1640	337 (4.48)
	5.34 d 2H H-7,7'	1550	455 (3.03)
	7.70 d 2H H-8,8'		

1.2.3 Synthese der Oxoketenmercaptale **41**, **42** und **43**

Gompper und Mitarbeiter⁶⁷ zeigten an einer Reihe von Beispielen, daß methylenaktive Verbindungen unter Baseneinwirkung mit



Schwefelkohlenstoff und nachfolgender Alkylierung der Dithiocarbonsäuredianionen zu Ketenmercaptalen umgesetzt werden können. Diese stellen wertvolle Zwischenprodukte für Heterocyclensynthesen dar⁶⁸. Für die Deprotonierung von **35** und **38** erwiesen sich Kalium-tert-butylalkoholat und Kaliumhydrid als geeignet. Die entstandenen Oxoketenmercaptale **41**, **42** und **43** ließen sich in durchwegs guten Ausbeuten isolieren (spektroskopische Daten siehe Tab. 3).

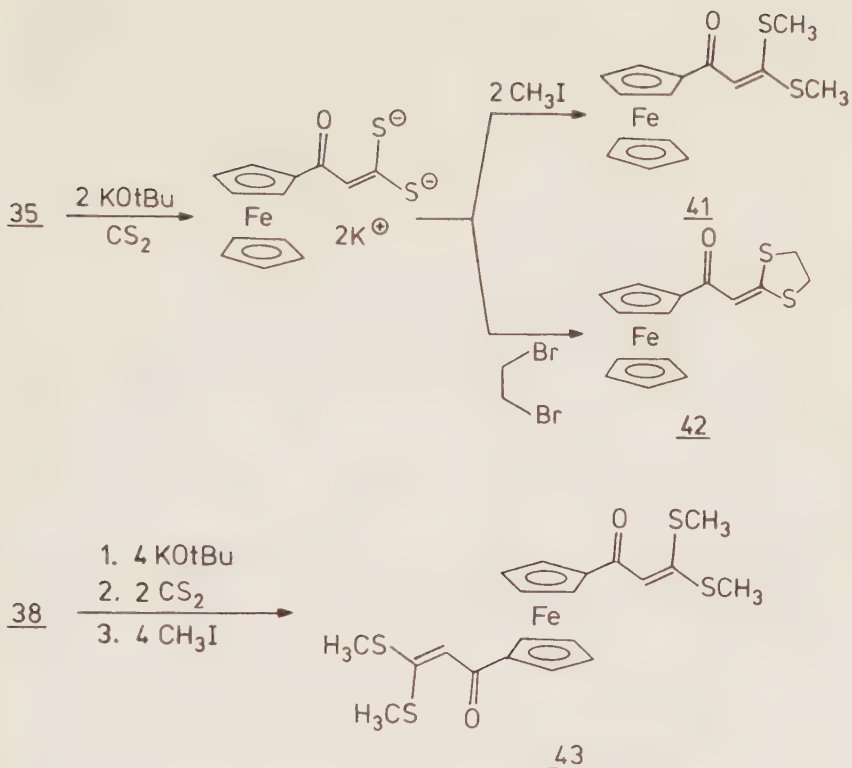


Tabelle 3: Spektroskopische Daten der Verbindungen **41**, **42** und **43**

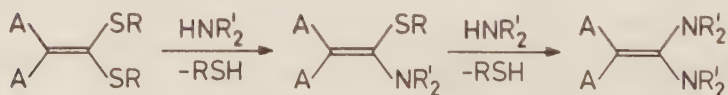
Verb.	1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
41	2.50 s 3H SCH ₃	1610	238 (4.00)
	2.55 s 3H SCH ₃	1590	269 (4.00)
	4.18 s 5H C ₅ H ₅	1480	328 (4.21)
	4.45 m 2H H-3,4		468 (3.15)
	4.79 m 2H H-2,5		

Fortsetzung von Tabelle 3:

	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]					
41	15.02 q	SCH_3		81.66 s	C-1	
	17.36 q	SCH_3		111.52 d	C-7	
	69.12 d	C_5H_5		160.77 s	C-8	
	69.82 d	C-3,4		189.21 s	C-6	
	71.66 d	C-2,5				
42	3.39 s,br	4H $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$		1595	240	(4.02)
	4.19 s	5H C_5H_5		1495	275	(4.01)
	4.46 m	2H H-3,4			329	(4.26)
	4.78 m	2H H-2,5			468	(3.18)
	6.84 s	1H H-7				
43	2.52 s	6H SCH_3		1613	238	(4.00)
	2.56 s	6H SCH_3		1595	269	(4.04)
	4.48 m	4H H-3,4,3',4'			328	(4.21)
	4.75 m	4H H-2,5,2',5'			468	(3.15)
	6.23 s	2H H-7,7'				

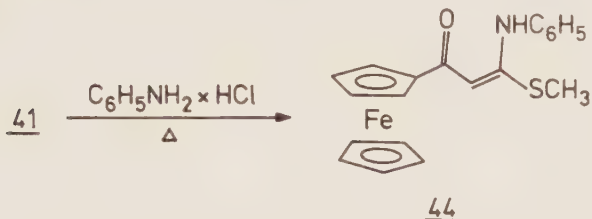
1.2.4 Synthese des Keten-S,N-acetals **44**

Keten-S,S-acetale lassen sich mit primären und sekundären Aminen zu Keten-S,N-acetalen und Ketenaminalen umsetzen⁶⁷.

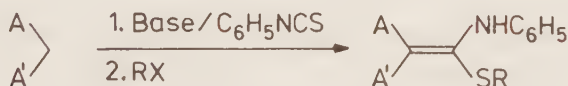


Das Ketenmercaptal **41** ist jedoch bemerkenswert reaktionsträge gegenüber Aminen. Unter drastischen Reaktionsbedingungen und

bei Verwendung von großen Überschüssen an Amin tritt zwar allmählich Mercaptanentwicklung ein, aber man beobachtet zunehmend Zersetzungsreaktionen unter Bildung komplexer Gemische. Lediglich beim Zusammenschmelzen von **41** mit Anilinhydrochlorid läßt sich das Keten-S,N-acetal **44** in mäßiger Ausbeute isolieren (spektroskopische Daten siehe Tab. 4).



Eine alternative Synthese von Keten-S,N-acetalen besteht in der Umsetzung von Carbanionen mit Phenylsenfölen und der anschließenden Alkylierung des Enthiolats^{67b}. Auf diese Weise



läßt sich **44** aus Acetylferrocen (**35**) mit allerdings nur geringfügig besserer Ausbeute herstellen.

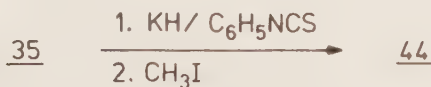


Tabelle 4: Spektroskopische Daten von Verbindung **44**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
2.29 s 3H SCH_3	1620	268 (4.00)
4.11 m 1H NH	1572	354 (4.21)
4.23 s 5H C_5H_5	1550	459 (3.17)
4.43 m 2H H-3,4	1525	
4.80 m 2H H-2,5		
7.15 m 1H H-7		
7.24 s } 5H C_6H_5		
7.30 s }		

1.2.5 Umsetzung von **42** mit Lawesson-Reagens (**45**)

Die Ferrocendithiocarbonsäure und einige ihrer Derivate sind kürzlich charakterisiert worden⁶⁹, aber über ihre vinylogenen Ester bzw. Amide ist nichts bekannt. Die Verbindungen **37**, **41** und **42** sollten nach Umsetzung mit einem Schwefelungsreagens einen einfachen Zugang zu dieser Verbindungsklasse ermöglichen. Aromatische vinyloge Amide lassen sich mit dem Lawesson Reagens **45** in hoher Ausbeute in vinyloge Thioamide überführen⁷⁰. Diese Methode lieferte jedoch lediglich beim Keten-S,S-acetal **42** ein isolierbares Produkt **46** (spektroskopische Daten siehe Tab. 5).

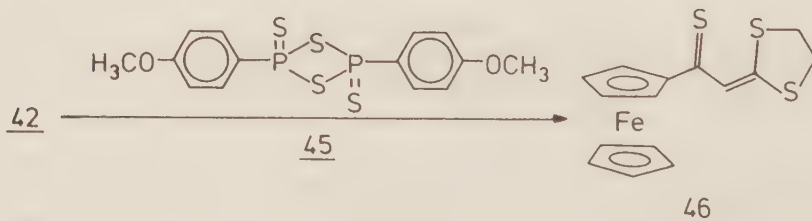
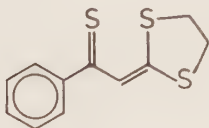


Tabelle 5: Spektroskopische Daten von Verbindung **46**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
3.37 s 4H $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$	1481	247 (4.15)
4.10 s 5H C_5H_5	1264	318, s (3.92)
4.56 m 2H H-3,4	1231	348 (4.17)
4.95 m 2H H-2,5	1183	419 (4.17)
7.65 s 1H H-7		568 (3.56)

Die Absorptionsbanden im Elektronenspektrum von **46** sind verglichen mit denen der Oxoverbindung **42** deutlich bathochrom verschoben, wobei das längstwellige Absorptionsmaximum eine wesentlich größere Extinktion aufweist. Da diese "Ferrocenbande" d-d-Übergängen des Eisenatoms zugeschrieben wird⁷¹, deutet die Intensitätszunahme auf starke Wechselwirkungen zwischen den d-Orbitalen des Eisens und den nichtbindenden Elektronen des Schwefels hin. Bei der vergleichbaren aromatischen Verbindungen **47** wurde eine schwache n- π^* -Absorption bei etwa 600 nm gefunden⁷².



47

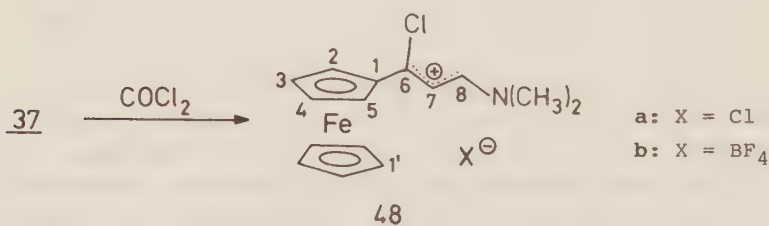
$\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$
 $\log \epsilon = 2.30$

Eine solche Bande läßt sich bei **46** nicht erkennen, obwohl es denkbar wäre, daß sie vom breiten, wesentlich intensiveren Absorptionsmaximum bei 568 nm überdeckt wird.

1.3 Chlorferrocenyliminiumsalze

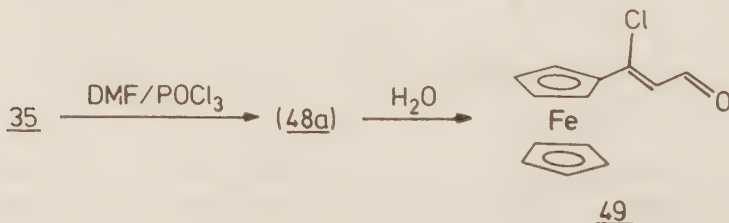
1.3.1 Umsetzung von 37 mit Phosgen

Wie schon in 1.1 erwähnt, führt die Umsetzung von Enaminoketonen mit besonders reaktiven Säurechloriden zu Chlorpropeniminiumsalzen 10. Tropft man eine verdünnte Phosgenlösung bei 0°C zu 37 in wasserfreiem Toluol, so bildet sich 3-Chlor-3-ferrocenyl-2-propen-1-yliden-N,N-dimethyliminium-chlorid 48a quantitativ als tiefblauer Niederschlag, der sich leicht abtrennen



läßt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt werden kann. In schwach saurer wässriger Lösung wird 48a erst nach einigen Stunden merklich hydrolysiert, sodaß eine Überführung in das nicht mehr hygroskopische Tetrafluoroborat 48b (spektroskopische Daten siehe Tab. 6) im Zweiphasensystem Methylenchlorid/Wasser möglich ist.

48a tritt auch als Zwischenstufe bei der Chlorformylierung von Acetylferrocen (35) zum Chlorvinylaldehyd 49⁷³ auf.



Im Laufe dieser Arbeit publizierten russische Autoren zwar erstmals die Isolierung von **48** als Iodid, bzw. stark explosives Perchlorat⁷⁴, aber mit Ausnahme eines unvollständigen Elektronenspektrums wurde die Verbindung nicht weiter charakterisiert.

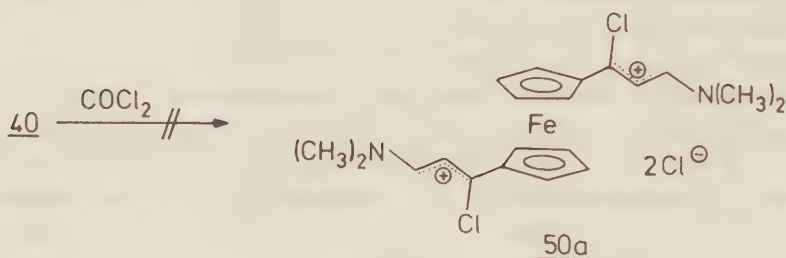
Tabelle 6: Spektroskopische Daten von Verbindung **48b**

¹ H-NMR (CD ₃ CN) δ [ppm], J [Hz]			IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₃ CN) λ _{max} [nm] (log ε)
3.40 s	3H	NCH ₃	3056	240 (3.87)
3.57 s	3H	NCH ₃	1641	282 (3.71)
4.30 s	5H	C ₅ H ₅	1565	360 (4.29)
4.87 m	2H	H-2,5	1084	418, s (3.74)
5.07 m	2H	H-3,4		588 (3.63)
6.85 d, J=12, 1H		H-7		
8.35 d, J=12, 1H		H-8		
¹³ C-NMR (CD ₃ CN) δ [ppm]				
42.41 q	NCH ₃	80.11 s	C-1	
50.01 q	NCH ₃	109.59 d	C-7	
72.00 d	C ₅ H ₅	164.35 d	C-8	
73.21 d	C-2,5	166.04 s	C-6	
76.81 d	C-3,4			

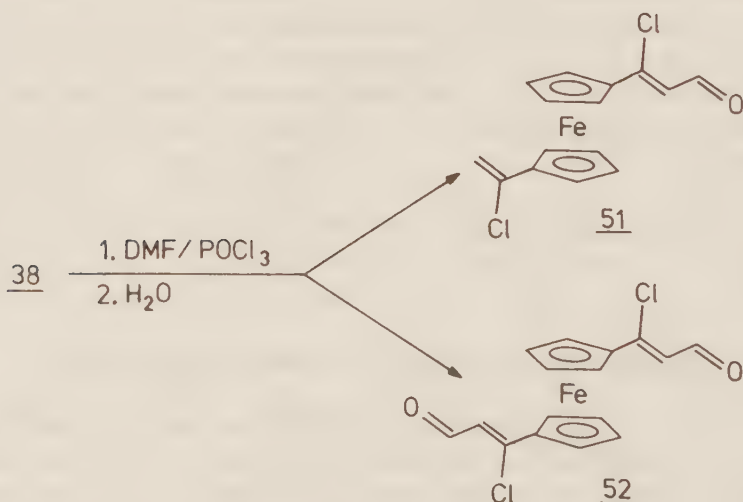
1.3.2 Chlorformylierung von 1,1'-Diacetylferrocen (**38**)

Die schnelle und quantitative Bildung von **48a** legte die Vermutung nahe, daß das Bis-enaminoketon **40** in gleicher Weise unter Bildung des Bis-chlorpropeniminiums Salzes **50a** reagieren würde. Zwar nahm das Reaktionsgemisch nach einiger Zeit eine

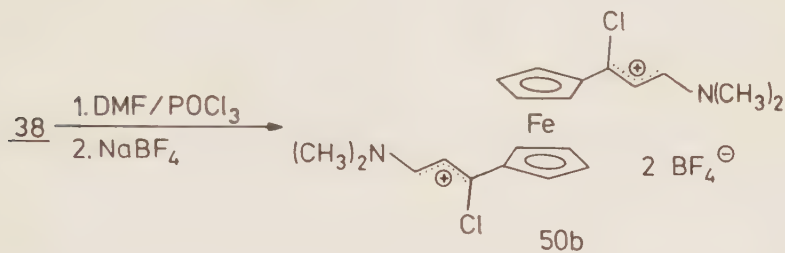
blaue Farbe an, aber das erhoffte Produkt konnte nicht isoliert werden.



Als alternative Herstellungsmethode für **50a** bot sich auch hier die Chlorformylierung von 1,1'-Diacetylferrocen (**38**) an. Dabei isolierten Schlögl^{73a} und Rosenblum^{73b} nach Hydrolyse des entstandenen Reaktionsgemischs je nach Menge des eingesetzten Formylierungsmittels die Chlorvinylverbindung **51** bzw. den Bis-chlorvinylaldehyd **52**.



Im Rahmen dieser Arbeit wurden Reaktionsbedingungen gefunden, die es ermöglichten, das Bis-chlorpropeniminium-tetrafluoroborat **50b** als erstes stabiles 1,1'-Bis-ferrocenylallylkationsalz in 76% Ausbeute analysenrein zu isolieren (spektroskopische Daten siehe Tab. 7). Verbindung **50b** ist in festem Zustand an der Luft stabil und lässt sich monatelang unzersetzt aufbewahren.



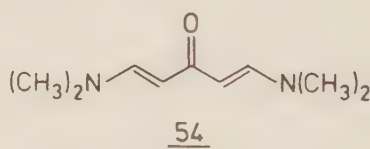
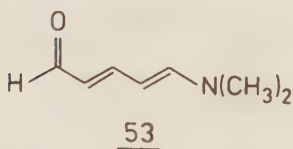
ren. Im Gegensatz dazu beobachtet man in protischen aber auch in polaren aprotischen Lösungsmitteln nach wenigen Minuten die Bildung eines feinen dunkelbraunen Niederschlags, der nicht charakterisiert werden konnte. Diese allmähliche Zersetzung wird von Tageslicht beschleunigt, findet aber auch im Dunkeln und unter Inertgas statt.

Tabelle 7: Spektroskopische Daten von Verbindung **50b**

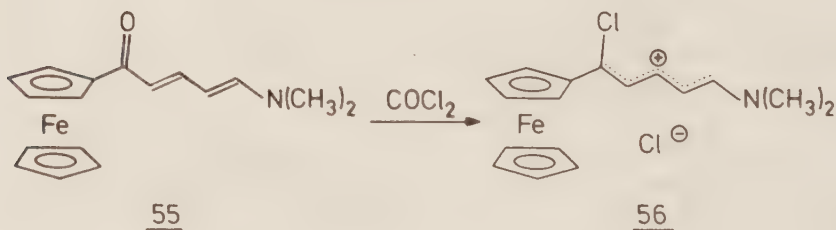
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm], J [Hz]			IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)	
3.42 s	3H	NCH ₃	1646	250	(4.37)
3.58 s	3H	NCH ₃	1545	275	(4.20)
4.90 m	4H	H-2,5,2',5'	1084	420	(4.85)
5.10 m	4H	H-3,4,3',4'		550	(3.40)
6.85 d, J=10,	2H	H-7,7'			
8.45 d, J=10,	2H	H-8,8'			

1.3.3 Synthese des Chlorpentadieniminiumsalzes 56

Während die Synthesen und Umsetzungen der Chlorpropeniminiumsalze 10 eingehend untersucht wurden, gibt es wenig Beispiele für vinyloge Verbindungen. So entstehen Chlorpentadieniminiumsalze bei der Chlorierung des Zincke-Aldehyds 53⁷⁵ und des Diaminopentadienons 54⁷⁶.



Bei der Reaktion des von Jutz⁷⁷ hergestellten Aminopentadienons 55 mit Phosgen entsteht das 5-Chloro-5-ferrocenyl-2,4-pentadien-1-yliden-N,N-dimethyliminiumchlorid (56) (spektroskopische Daten siehe Tab. 8) als dunkelblaues Pulver, das aber stets mit braunen Zersetzungsprodukten verunreinigt war.



Dies konnte auch durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht vermieden werden. Die extrem hygroskopische Verbindung 56 zeigte in Lösung starke Zersetzungsneigung und ließ sich nicht in ein stabiles Tetrafluoroborat oder Perchlorat überführen.

Tabelle 8: Spektroskopische Daten von Verbindung **56**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		IR (Nujol) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (log ϵ)
3.02 s	3H NCH_3	1594	274 (3.94)
3.17 s	3H NCH_3	1565	408 (4.41)
4.13 s	5H C_5H_5		597 (3.82)
4.52 m	2H H-2,5		
4.80 m	2H H-3,4		
6.30-8.20 m	4H H-7 bis H-10 ^{a)}		
a) genauere Zuordnung nicht möglich			

1.3.4 Darstellung des Ferrocen-1,1'-bis-chlormethyleniminiumsalzes 60

Chlormethyleniminiumsalze sind neben ihrer Verwendung als Vilsmeier-Reagenzien auch präparativ vielseitig einsetzbare Vorstufen bei der Synthese von Carbonsäurederivaten und Heterocyclen⁷⁸. Da bislang die Chlormethyleniminiumsalze des Ferrocens nicht bekannt waren, lag es nahe, auch deren Synthese im Rahmen dieser Arbeit ausgehend von Ferrocencarbonsäureamiden zu versuchen. Bei der Herstellung von Ferrocen-1,1'-bis-carbonsäureamiden ausgehend von der leicht zugänglichen Ferrocen-1,1'-bis-carbonsäure **57**⁷⁹ erwiesen sich die in der Literatur⁸⁰ vorgeschlagenen Reaktionsbedingungen zur Bildung des Ferrocen-1,1'-bis-carbonsäurechlorids **58** als wenig praktikabel. Durch Verwendung von überschüssigem Oxalylchlorid in wasserfreiem Toluol bei etwa 50°C konnte eine Methode gefunden werden, die es erlaubt, **57** in fast quantitativer Ausbeute in **58** zu überführen. Durch dessen Umsetzung mit Morpholin bildet sich das Ferrocen-1,1'-carbonsäureamid **59**, das mit Oxalylchlorid

rid unter Bildung von Ferrocen-1,1'-bis-chlormethylen-morpholiniumchlorid (**60**) reagiert (spektroskopische Daten siehe Tab. 9).

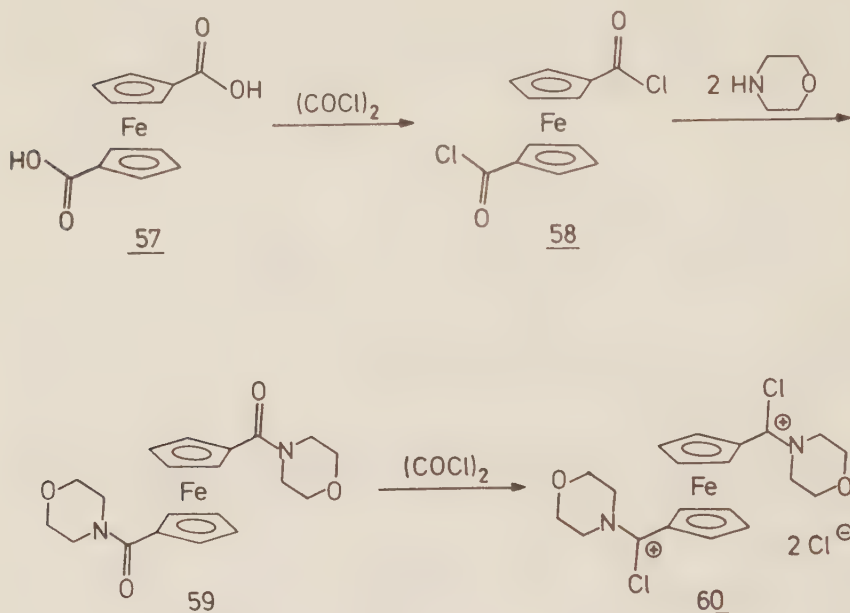


Tabelle 9: Spektroskopische Daten der Verbindungen **59** und **60**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (log ϵ)
59	3.66 s 16H $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	1612	252 (4.04)
	4.35 m 4H H-2,2' bis	1465	305 (3.02)
	4.57 m 4H H-5,5'		340 (2.53)
			420 (2.41)
		(KBr)	(CH_2Cl_2)

Fortsetzung von Tabelle 9:

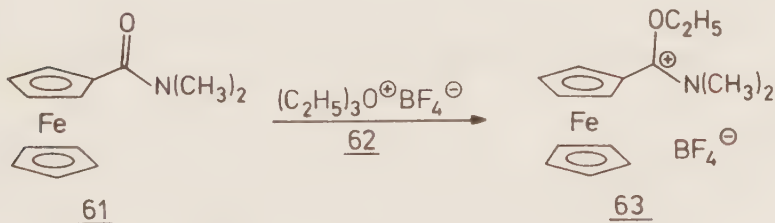
60	3.50-3.93 m	16H	NCH ₂ CH ₂ O	1610	257
	4.51-5.00 m	8H	H-2,2' bis H-5,5'	1084	320 344, S 530 (CH ₃ CN)
				(Nujol)	

1.4 Alkoxyferrocenyliminiumsalze

1.4.1 Allgemeines

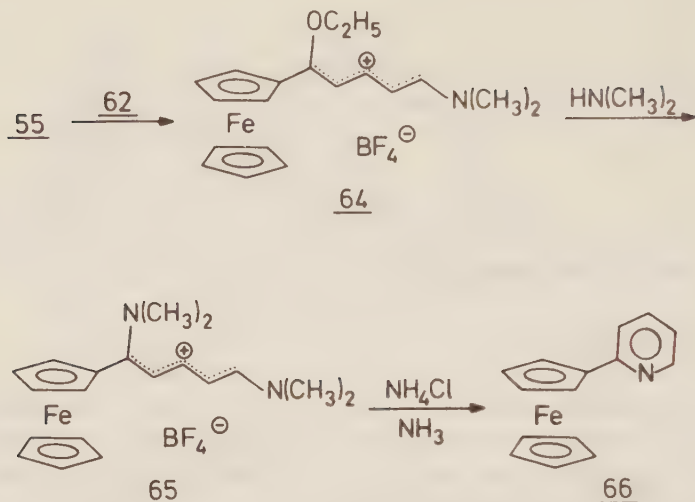
Meerwein und Mitarbeiter⁸¹ zeigten an einer Reihe von Beispielen, daß Carbonsäureamide durch Alkylierung am Sauerstoff mittels Trisalkyloxoniumsalzen in Alkoxy-methyleniminiumsalze übergeführt werden können.

1972 berichtete Mueller-Westerhoff²⁸ über die Alkylierung von N,N-Dimethylferrocencarbonsäuramid (**61**) mit Triäthylxonium-fluoroborat **62**. Das entstandene Iminiumsalz **63** wurde jedoch weder isoliert noch spektroskopisch charakterisiert.



Auch bei der von Jutz⁷⁷ beschriebenen Alkylierung des Aminopentadienons **55** und der anschließenden Umsetzung des gebildeten Alkoxy-salzes **64** mit Dimethylamin und Ammoniumchlorid zu 2-Ferrocenyl-pyridin **66** fehlen die analytischen Daten der Imi-

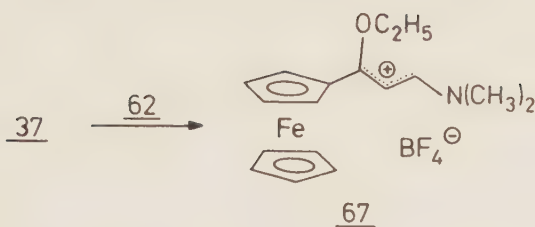
niumzwischenstufen **64** und **65**.



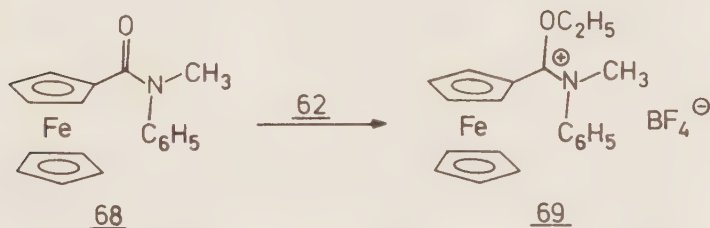
Durch Alkylierung der unter 1.2 beschriebenen Verbindungen sollten Alkoxyferrocenyliminiumsalze zugänglich gemacht werden, um den Einfluß der Alkoxygruppe auf die spektroskopischen Eigenschaften des Ferrocenylallylkationensystems untersuchen zu können.

1.4.2 Alkylierung des Enaminoketons 37

Versetzt man eine Lösung von **37** in Methylenchlorid mit einem Äquivalent **62**, so entsteht nach etwa ein bis zwei Stunden eine tiefrote homogene Lösung. Nach der Aufarbeitung isoliert man ein rotvioletttes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die spektroskopischen Daten (siehe Tab. 10), sprechen dafür, daß die Alkylierung am Sauerstoff unter Bildung von 3-Ethoxy-3-ferrocenyl-2-propen-N,N-dimethyliminium-tetrafluoroborat (**67**) stattgefunden hat.



Führt man die Alkylierung von **68** unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen durch, so isoliert man das Ethoxymethyleniminiumsalz **69** (spektroskopische Daten siehe Tab. 10) als viskoses dunkelrotes Öl.



Durch Umsetzung von 1,1'-Ferrocenyl-bis-carbonsäuremorpholid **59** mit zwei Äquivalenten **62** erhält man in guter Ausbeute das Bis-iminiumsalz **70** (spektroskopische Daten siehe Tab. 10), einen weiteren stabilen Vertreter der Ferrocen-1,1'-bis-methyleniminiumsalze.

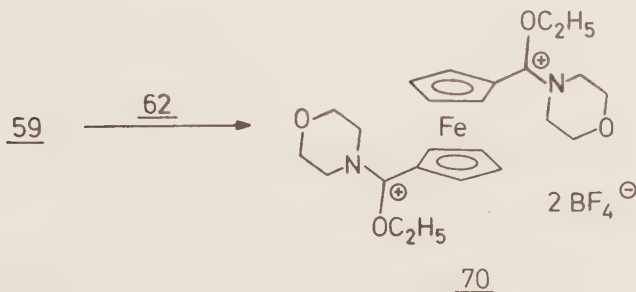


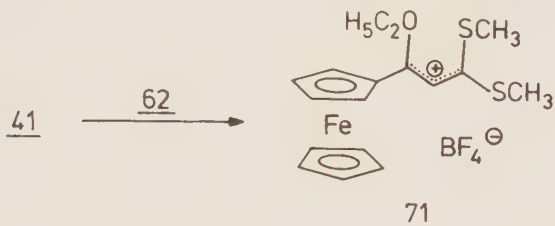
Tabelle 10: Spektroskopische Daten der Verbindungen **67**, **69** und **70**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm], J [Hz]	IR ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm]
67	1.50 t 3H OCH_2CH_3	1630	259
	3.40 s 3H NCH_3	1545	280
	3.53 s 3H NCH_3	1084	325
	4.33 s 5H C_5H_5		447, S
	4.36 q 2H OCH_2CH_3	(Film)	510
	4.63 m 2H H-2,5		
	4.88 m 2H H-3,4		
	5.83 d, J=12, 1H H-7		
	8.15 d, J=12, 1H H-8		
69	1.51 t 3H OCH_2CH_3	1600	235
	3.76 s 3H NCH_3	1555	263, S
	4.43 s 5H C_5H_5	1084	345, S
	4.65 q 2H OCH_2CH_3		480
	4.52-4.76 m 4H C_5H_4	(Film)	
	7.55 s 5H C_6H_5		
70	nur breite Banden	1610	268
		1084	285
			335, S
		(KBr)	380, S
			480

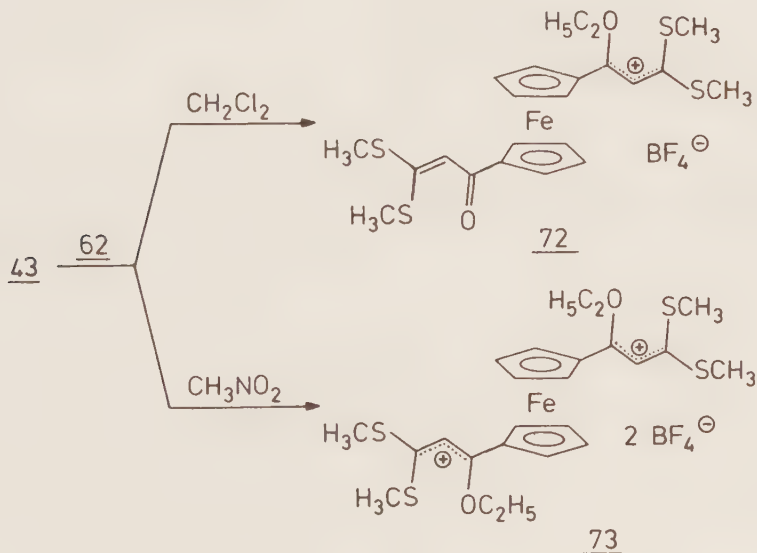
1.4.3 Alkylierung der Oxoketenmercaptale 41 und 43

Im Gegensatz zu Enaminoketonen werden Oxoketen-S,S-acetale nicht am Sauerstoff, sondern in der Regel am Schwefel alkyliert⁸². Löst man **41** allerdings in starken, nichtoxidierenden

Säuren, z.B. Trifluoressigsäure, so resultiert eine tiefblaue Lösung ($\lambda_{\text{max}} = 612 \text{ nm}$). Das deutet darauf hin, daß die im Produkt vorhandene positive Ladung auch auf das Eisenatom des Ferrocenylrestes delokalisiert ist. Die Protonierung hat also am Carbonylsauerstoff von **41** stattgefunden, was durch die Donorwirkung des Ferrocens zu erklären ist. Bei Umsetzung von **41** mit einem Äquivalent "Meerwein-Salz" **62** entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute das kristalline, türkisfarbene O-Alkylierungsprodukt **71** (spektroskopische Daten siehe Tab. 11).



Verbindung **71** kann unter Feuchtigkeitsausschluß über einen längeren Zeitraum hinweg aufbewahrt werden.



Auch das Ferrocen-1,1'-bis-oxoketen-S,S-acetal **43** wird durch Umsetzung mit **62** am Sauerstoff alkyliert. Während in Methylenchlorid das Mono-alkylierungsprodukt **72** (spektroskopische Daten siehe Tab. 11) als grüner Niederschlag ausfällt, bleibt das Reaktionsgemisch in Nitromethan homogen, so daß dann das Bis-alkylierungsprodukt **73** (spektroskopische Daten siehe Tab. 11) als türkisfarbenes Pulver isoliert werden kann.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **71**, **72** und **73** zeigen starke Linienverbreiterung der Signale, so daß lediglich bei **71** eine vernünftige Zuordnung möglich war (siehe Tab. 11).

Tabelle 11: Spektroskopische Daten der Verbindungen **71**, **72** und **73**

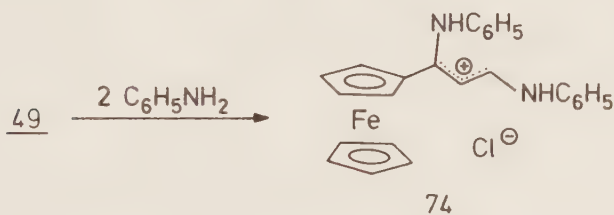
Verb.	^1H -NMR (CD_3CN) δ [ppm]	IR (Nujol) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
71	1.35-1.70 m 3H OCH_2CH_3	1608	266 (3.89)
	2.45-2.55 m 6H SCH_3	1080	326 (4.07)
	4.22 s 5H C_5H_5		410 (4.07)
	4.35 m 2H OCH_2CH_3		606 (3.89)
	4.42 m 2H H-2 bis		
	4.79 m 2H H-5		(CH_2Cl_2)
72	nur breite Banden	1608	ca. 275
		1590	326
		1084	396, s
			484
			610 (CH_3CN)

Fortsetzung von Tabelle 11:

73	nur breite Banden	1612	270
		1084	340
			400
			505, s
			596
			(CH ₃ CN)

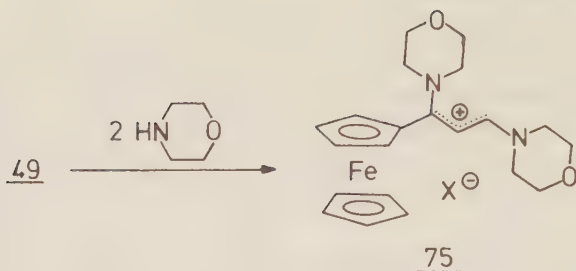
1.5 Ferrocenylvinamidiniumsalze

Eine russische Arbeitsgruppe⁸³ berichtete 1981 über die Umsetzung von β -Chlor- β -ferrocenylacrolein **49** mit Anilin zum Vinamidiniumsalz **74**. Da Vinamidiniumsalze primärer Amine sehr



leicht zu deprotonieren sind, eignen sie sich wenig zur Umsetzung mit Nucleophilen. Deshalb wurde die Reaktion auf sekundäre Amine ausgedehnt.

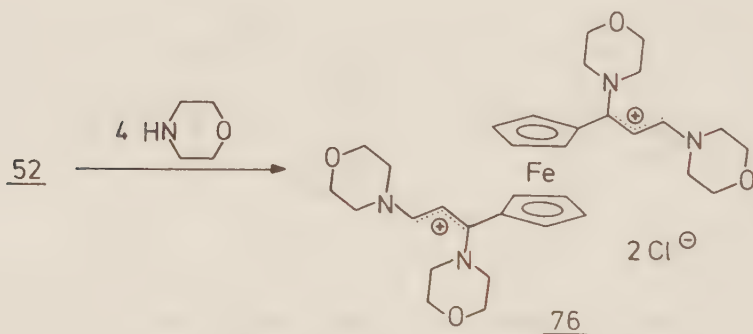
Die Reaktion von **49** mit Morpholin führt in quantitativer Ausbeute zum roten kristallinen Vinamidiniumsalz **75a**, das sich in das wasserunlösliche Tetrafluoroborat **75b** (spektroskopische Daten siehe Tab. 12) umwandeln läßt.



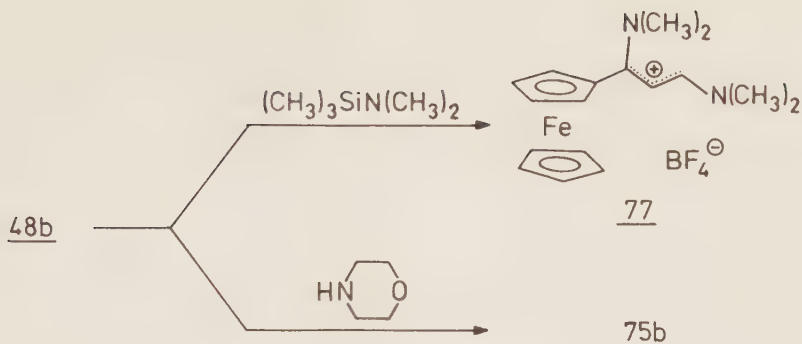
a: X = Cl

b: X = BF₄

Auch der Bis-chlorvinylaldehyd **52** reagiert mit vier Äquivalenten Morpholin in guter Ausbeute zum Bis-vinamidiniumsalz **76** (spektroskopische Daten siehe Tab. 12).



Ferrocenylvinamidiniumsalze sind aber auch ausgehend vom Chlorpropeniminiumsalz **48b** zugänglich. Bei Umsetzung von **48b** mit N,N-Dimethyl-trimethylsilylamin erhält man das Vinamidiniumsalz **77** (spektroskopische Daten siehe Tab. 12). Mit einem Überschuß von Morpholin läßt sich **76b** darstellen. Die Ausbeute fällt in beiden Fällen wegen langwieriger Reinigungsoperationen relativ gering aus.



Bei der Reaktion des Bis-chlorpropeniminiumsalzes **50b** mit sekundären Aminen färbt sich die Reaktionslösung nach einiger Zeit rot. Das deutet zwar auf die Bildung von Vinamidiniumsalzen hin, isoliert werden konnten die Produkte aber nicht. Somit ist die Umsetzung von **52** mit Aminen die einzig brauchbare Darstellungsmethode für Ferrocen-1,1'-bis-vinamidiniumsalze.

Tabelle 12: Spektroskopische Daten von **75b**, **76** und **77**

Verb.	1H -NMR (CD_3CN) δ [ppm], J [Hz]		IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] (log ϵ)	
75b	3.5-4.0	m 16H	NCH ₂ CH ₂ O	2964	247 (3.94)
	4.27	s 5H	C ₅ H ₅	2857	262 (3.94)
	4.60	m 2H	H-2 bis	1608	300 (4.06)
	4.68	m 2H	H-5	1531	354 (4.32)
	5.58	d, $J=11$, 1H	H-7	1084	496 (3.18)
	8.15	d, $J=11$, 1H	H-8		

Fortsetzung von Tabelle 12:

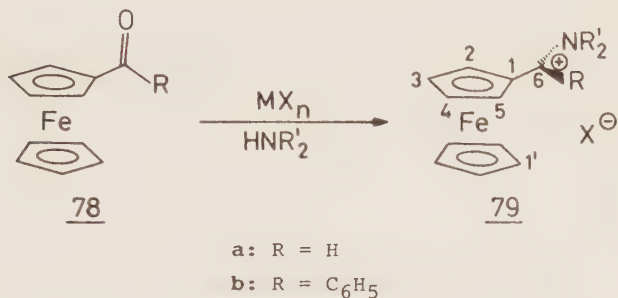
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]				
75b	47.80			71.69 d	C-2,5
	52.88			72.91 d	C-3,4
	55.07			75.81 s	C-1
	66.30			94.35 d	C-7
	66.88			158.32 d	C-8
	67.06			173.34 s	C-6
	70.91 d	C_5H_5			
76	3.5-4.1 m	32H	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	2900	241
	4.75 m	8H	H-2,2'bis	2840	300
			H-5,5'	1610	440
	5.68 m	2H	H-7,7'	1518	475
	7.95 m	2H	H-8,8'		(CH_3CN)
	(CD_3NO_2)				
77	3.10 s	3H	NCH_3	1620	235 (4.10)
	3.25 s	3H	NCH_3	1550	284 (4.03)
	3.30 s	3H	NCH_3	1084	343 (4.32)
	3.50 s	3H	NCH_3		485 (3.12)
	4.27 s	5H	C_5H_5		
	4.53 m	2H	H-2,5		
	4.67 m	2H	H-3,4		
	5.13 d, $J=11$, 1H		H-7		
	8.10 d, $J=11$, 1H		H-8		

1.6 Einfache Ferrocenyliminiumsalze

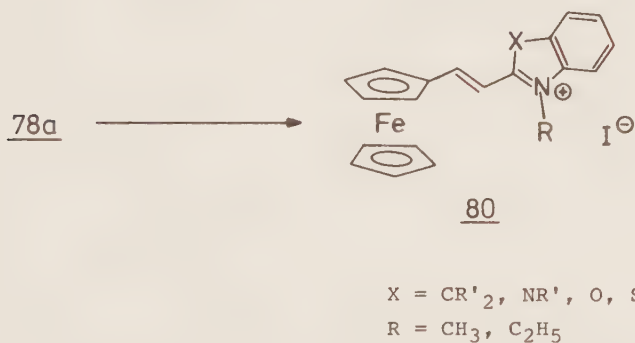
1.6.1 Allgemeines

Aminogruppen eignen sich aufgrund ihres starken Donorcharak-

ters besonders gut zur Stabilisierung von Carbeniumionen. Die einfachen Ferrocenylmethyleniminiumsalze **79** lassen sich durch Umsetzung der Ferrocenylcarbonylverbindungen **78** mit primären und sekundären Aminen in Gegenwart von Brönstedt- bzw. Lewis-säuren⁸⁴ (MX_n) in guten Ausbeuten herstellen.



Durch Kondensation von Ferrocenaldehyd (**78a**) mit verschiedenen methylsubstituierten Heterocyclen wurden bei Eastman Kodak einige tieffarbige Cyanine **80** hergestellt, die in der Farbphotographie Verwendung fanden⁸⁵.

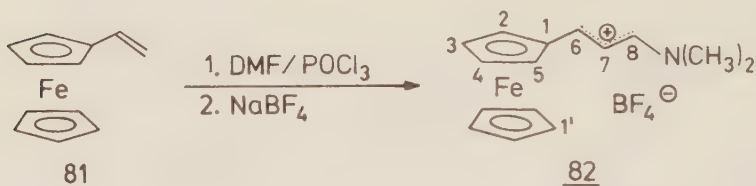


1.6.2 Synthese des Propeniminiumsalzes **82**

Reaktive Vinylverbindungen lassen sich mit dem Vilsmeier-Rea-

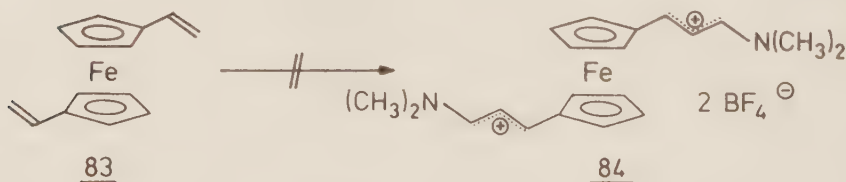
gens zu den entsprechenden Cyaninen umsetzen⁸⁶.

Durch analoge Reaktion von Vinylferrocenen sollten die Grundkörper der Ferrocenpropeniminiumsalze zugänglich sein. Tatsächlich kann man durch Umsetzung von Vinylferrocen⁸⁷ **81** mit



DMF/POCl₃ unter milden Bedingungen und nachfolgender Behandlung des Reaktionsgemisches mit wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung 3-Ferrocenyl-2-propeniminium-tetrafluoroborat (**82**) in Form von glänzenden rotvioioletten Plättchen in 74% Ausbeute isolieren (spektroskopische Daten siehe Tab. 13).

Führt man die Reaktion mit 1,1'-Bis-vinylferrocen **83** durch, so läßt sich das gewünschte Ferrocen-1,1'-bis-propeniminiumsalz



84 nicht isolieren. Man beobachtet nach kurzer Zeit das Auftreten einer rotvioioletten Farbe, aber mit zunehmender Reaktionsdauer tritt Bildung braunen Niederschlags ein, was auf Zersetzung oder Polymerisation hindeutet.

Tabelle 13: Spektroskopische Daten der Verbindungen **79a** und **82**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ ($\log \epsilon$)
79a ⁸³	3.60 s 3H NCH_3	1670	290 (4.80)
	3.75 s 3H NCH_3		370 (4.23)
	4.60 s 5H C_5H_5		505 (4.14)
	5.20 m 4H H-2 bis H-5		
	8.90 s 1H H-6		
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
	42.9 q NCH_3	69.4 d	C-2 bis C-5
	50.0 q NCH_3	75.0 d	
	72.1 d C_5H_5	78.5 d	
		171.7 d	C-6
82	3.34 s 3H NCH_3	1653	268 (4.04)
	3.48 s 3H NCH_3	1608	352 (4.38)
	4.23 s 5H C_5H_5	1084	400, S (3.77)
	4.78 s 4H H-2 bis H-5		555 (3.66)
	6.50 dd 1H H-7		
	8.00 d 1H H-6		
	8.25 d 1H H-8		
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
	41.22 q NCH_3	113.40 d	C-7
	49.10 q NCH_3	166.04 d	C-6
	72.15 d C_5H_5	168.95 d	C-8
	76.27 d C-2 bis		
	78.54 d C-5		

1.7 Diskussion der Spektren der Ferrocenylallylkationen

1.7.1 UV/VIS-Spektren

1.7.1.1 Allgemeines

Das Elektronenspektrum von Ferrocen (**1**) in Isopentan zeigt drei deutlich ausgeprägte Banden bei 202.5, 324 und 440 nm, sowie drei Schultern bei 230, 260 und 528 nm. In Tabelle 14 sind die zugehörigen Extinktionen und die von Scott⁸⁸ verwendeten Bezeichnungen der Elektronenübergänge angegeben.

Tabelle 14: Elektronenspektrum von **1** in Isopentan

λ [nm]	ϵ	Art der Übergänge
202.5	50.000	π - π^* -Übergang
230	5.100	π - π^* oder n- π^* -Übergang
260	2.360	π - π^* oder n- π^* -Übergang
324	57	3d-MO* oder Ring n-MO-MO* oder symmetrieverbotener n- π^* -Übergang
440	102	3d-3d-Übergang
528	1	Singulett-Triplett-Übergang

Obwohl in mehreren Arbeiten^{71,88,89} versucht wurde, berechnete Energiedifferenzen zwischen den Orbitalen von **1** mit den gemessenen Absorptionsmaxima in Einklang zu bringen, ist die genaue Zuordnung der gefundenen Banden im Elektronenspektrum auch heute noch nicht geklärt.

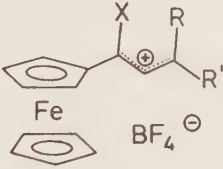
Lage und Intensität der beiden Absorptionsbanden bei 324 und 440 nm sind deutlich substituentenabhängig. Elektronenziehende Substituenten verursachen bathochrome und elektronenliefernde Substituenten hypsochrome Verschiebungen, wobei insbesondere

Akzeptoren eine starke Intensitätserhöhung dieser Banden hervorrufen. In der Literatur findet man ausführliche Untersuchungen der Elektronenspektren von Ferrocenylchalkonen⁹⁰, Ferrocenylpolyinen⁹¹ und Ferrocenylpolyenen⁹². Da alle Ferrocenylallylkationen tieffarbige Verbindungen sind, erscheint es als naheliegend, den Einfluß verschiedener Substituenten näher zu untersuchen und Vergleiche mit bekannten Polymethincyaninen anzustellen.

1.7.1.2 Diskussion

Die Elektronenspektren der in 1.2 bis 1.6 beschriebenen Salze wurden in Acetonitril im Bereich zwischen 220 und 800 nm aufgenommen. Tabelle 15 gibt eine Zusammenstellung der Absorptionsbanden von Ferrocenylallylkationen wieder.

Tabelle 15: Elektronenspektren von Ferrocenylallylkationen

								
Verb.	X	R	R'	λ [nm] (log ϵ)				
48b	Cl	H	N(CH ₃) ₂	240 (3.87)	282 (3.71)	360 (4.29)	400, S (3.90) 418, S (3.74)	588 (3.63)
82	H	H	N(CH ₃) ₂	235 (4.06)	268 (4.04)	352 (4.38)	400, S (3.77)	555 (3.65)

Fortsetzung von Tabelle 15:

67	OC ₂ H ₅	H	N(CH ₃) ₂	259	280	325		510
75b		H		247 (3.95)	262 (3.95) 300 (4.06)	354 (4.32)		496 (3.18)
77	N(CH ₃) ₂	H	N(CH ₃) ₂	235 (4.10)	284 (4.03)	343 (4.32)		485 (3.12)
50b	Cl	H	N(CH ₃) ₂	250 (4.40)	275 (4.20)	420 (4.85)		545 (3.40)
76		H		241	300	340		475
71	OC ₂ H ₅	SCH ₃	SCH ₃	266 (3.89)	326 (4.08)	410 (4.10)		606 (3.40)
73	OC ₂ H ₅	SCH ₃	SCH ₃	270	340	400	505	596

In diesem Meßbereich treten vier Bandensysteme auf. Zwei kurzwellige, wenig ausgeprägte Banden im Bereich zwischen etwa 235 und 270 nm bzw. 262 und 340 nm entsprechen den für 1 beobachteten Übergängen bei 230 bzw. 260 nm. Sie sind zwar gegenüber den im unsubstituierten Ferrocen (1) beobachteten deutlich bathochrom verschoben und besitzen eine höhere Intensität, zeigen aber in ihrer Lage eine weitaus geringere Substituentenabhängigkeit als die längerwelligen Banden. Die intensivste Absorptionsbande liegt zwischen 325 und 420 nm und ist dem π - π^* -Übergang des Cyaninsystems zuzuordnen. Durch einen Vergleich mit den Elektronenspektren der in Tabelle 16 angege-

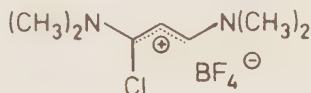
benen Verbindungen 85 bis 90 wird dies verdeutlicht.

Tabelle 16: UV/VIS-Spektren (π - π^* -Banden) einiger Vergleichsverbindungen, λ [nm] ($\log \epsilon$)



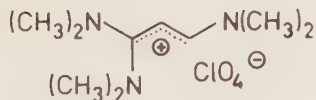
85⁷⁸

310 (4.74)/C₂H₅OH



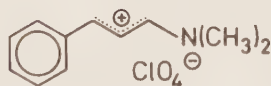
86⁹³

330/CH₂Cl₂



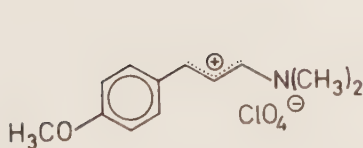
87⁷⁸

317/C₂H₅OH



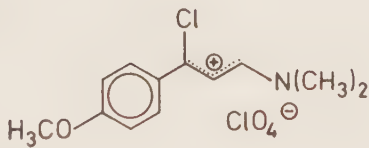
88⁸⁶

326 (4.47)/CH₂Cl₂



89⁸⁶

390 (4.66)/CH₂Cl₂



90⁹⁴

398 (4.46)/CH₂Cl₂

Die im Spektrum von 1 beobachtete intensitätsschwache Absorptionsbande bei 324 nm wird von der breiten und intensiven

π - π^* -Bande der meisten in Tabelle 15 aufgeführten Verbindungen überdeckt. Lediglich bei **48b** und **82** wird sie als Schulter sichtbar, ähnlich wie es bei den von Schlögl untersuchten Ferrocenylpolyenen beobachtet wurde⁹².

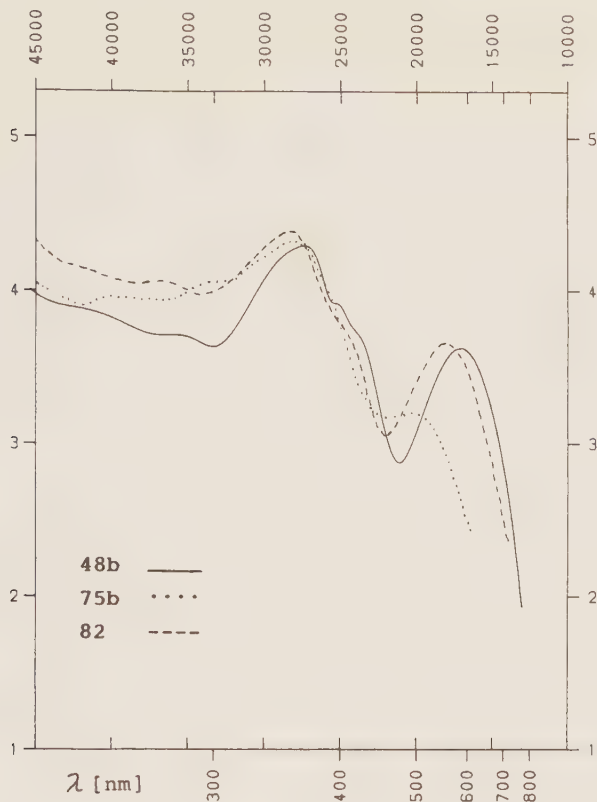
Im Bereich zwischen etwa 480 und 610 nm erkennt man die breite "Ferrocenbande", die gegenüber der Absorption von **1** bei 440 nm stark bathochrom verschoben ist und einen bemerkenswerten Intensitätszuwachs erfahren hat. Die "Ferrocenbande" ist für die tiefe Farbe dieser Ferrocenderivate verantwortlich. Die starke Substituentenabhängigkeit der Lage der π - π^* - und "Ferrocenbande" wird besonders deutlich durch vergleichende Betrachtung der Elektronenspektren von Ferrocenylpropeniminiumsalzen, in denen nur der Substituent X in 6-Stellung variiert wird (siehe Tab. 17).

Tabelle 17: Vergleich der π - π^* - und "Ferrocenbande" einiger Ferrocenylpropeniminiumsalze, λ [nm] ($\log \epsilon$)

Verb.	X	π - π^* -Bande	"Ferrocenbande"
48b	Cl	360 (4.29)	588 (3.63)
82	H	352 (4.38)	555 (3.65)
67	OC ₂ H ₅	325	510
77	N(CH ₃) ₂	343 (4.32)	485 (3.12)

Chemical structure of a ferrocenylpropeniminium salt, showing the ferrocene core (two cyclopentadienyl rings sandwiching an iron atom, Fe) and the propeniminium side chain (CH=CH-CH₂-N(CH₃)₂⁺) attached to the 6-position of the top ring. The counterion is BF₄⁻.

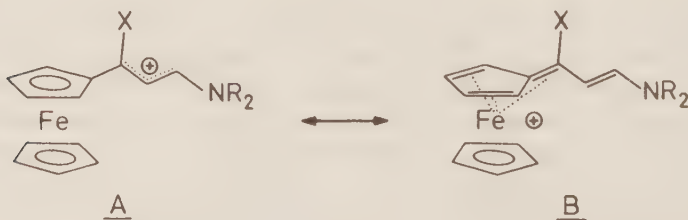
Abbildung 1: UV/VIS-Spektren von 48b, 75b und 82



Die Wellenlänge der π - π^* -Absorptionsbande von Ferrocenylpropeniminiumsalzen wächst in der Reihenfolge $X = \text{OC}_2\text{H}_5 < \text{N}(\text{CH}_3)_2 < \text{H} < \text{Cl}$, wie nach der Kuhn'schen Farbtheorie für Polymethincyanine zu erwarten ist⁹⁵. Donorsubstituenten an ungeraden Stellen des Polymethingerüsts führen zu einer hypsochromen Verschiebung, während Akzeptorsubstituenten, wie Chlor, eine bathochrome Verschiebung verursachen. Die beobachtete bathochrome Verschiebung bei Ersatz der Ethoxy- durch die Dimethyl-

aminogruppe tritt auch bei anderen Cyaninsystemen auf⁹⁶. Offensichtlich gelten die für Polymethincyanine beobachteten Gesetzmäßigkeiten auch bei den untersuchten Ferrocenyliminiumsalzen, die als Hemicyanine mit einem Metallocenrest als Endgruppe aufzufassen sind.

Auf den ersten Blick überraschend ist die Tatsache, daß auch die Wellenlänge der "Ferrocenbande" mit fallender Donorstärke des Substituenten in α -Stellung zum Ferrocenylrest bathochrom verschoben wird, wobei die Intensität zunimmt. Das Ausmaß der Rotverschiebung ist sogar wesentlich größer als bei der π - π^* -Bande. Vergleicht man die Absorptionen der Verbindungen **48b** ($X = Cl$) und **77** ($X = N(CH_3)_2$) miteinander, so beträgt der Wellenlängenunterschied bei der π - π^* -Bande 17 nm, bei der "Ferrocenbande" aber immerhin 103 nm. Zwar zeigte sich die stärkere Substituentenabhängigkeit dieser Bande auch bei den schon erwähnten Untersuchungen der Elektronenspektren von Ferrocenchalkonen und Ferrocenpolyenen, doch die beobachteten Wellenlängendifferenzen waren wesentlich kleiner. Die "Ferrocenbande" wird in der Literatur übereinstimmend d-d-Übergängen des Eisenatoms zugeschrieben⁷¹, deren Intensität durch zunehmende Wechselwirkung des Eisenatoms mit dem Substituenten ansteigt. Schwächt man die Donorsubstituenten am Allylkationensystem ab oder ersetzt sie durch Akzeptorreste, wie Chlor in **48b**, so muß der Ferrocenylrest offensichtlich stärker zur Stabilisierung der positiven Ladung beitragen, wodurch die Ferroceniumstruktur **B** immer mehr Gewicht bekommt.

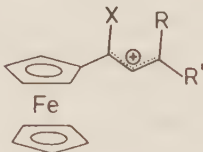
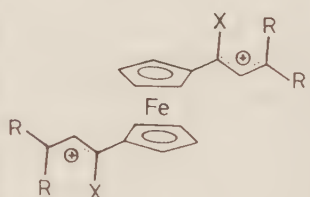


So erreicht Verbindung **71** ($R = R' = \text{SCH}_3$, $X = \text{OC}_2\text{H}_5$), die keine Aminogruppe als zusätzlichen starken Elektronendonator besitzt, eine längstwellige Absorption von 606 nm, die schon fast der d-d-Bande der einfachen Ferroceniumsals **2** (620 nm) entspricht⁹⁷.

Die Verlängerung der Cyaninkette von **48b** um eine Doppelbindung führt zu Verbindung **56**. Dabei wird die π - π^* -Bande bei etwa gleichbleibender Intensität um 48 nm bathochrom verschoben, was dem üblichen Vinylensprung für unsymmetrische Cyanine⁹⁸ entspricht. Die Lage der "Ferrocenbande" verändert sich dagegen nur wenig. Auch bei den von Schlögl⁹² untersuchten Ferrocenpolyenen steigt die Wellenlänge der "Ferrocenbande" mit wachsender Kettenlänge immer langsamer und wird in manchen Fällen von der π - π^* -Bande eingeholt.

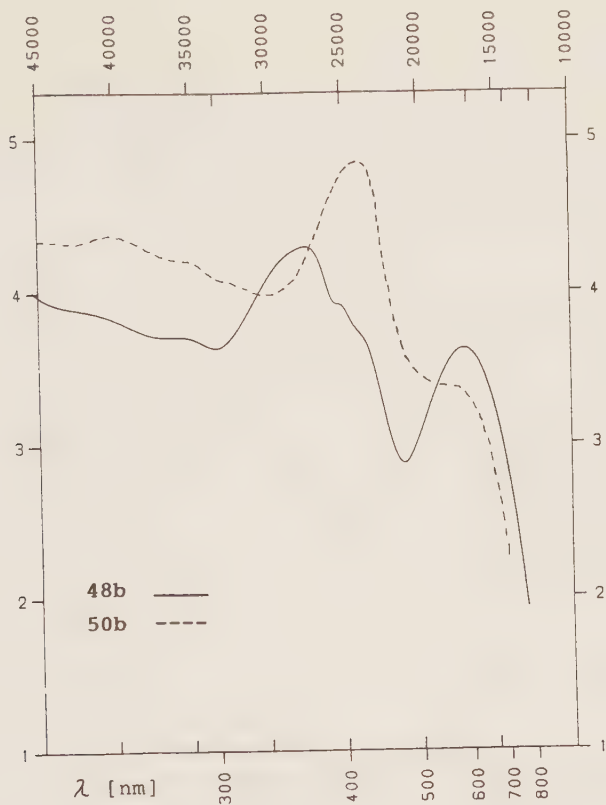
Tabelle 18 zeigt die Änderungen der langwelligen Absorptionsmaxima beim Übergang von den monosubstituierten Allylkationen zu den entsprechenden 1,1'-disubstituierten Verbindungen. Die Wellenlängen der π - π^* -Banden von **73** und **76** sind, verglichen mit denen der monosubstituierten Verbindungen **71** und **75b**, hypsochrom verschoben. So kann man darauf schließen, daß zwischen den Allylkationensystemen an den beiden Cyclopentadienylringen **73** und **76** keinerlei Wechselwirkung über den Eisenkern hinweg bestehen. Im Unterschied dazu, ist die π - π^* -Bande von **50b** verglichen mit der von **48b**, um 60 nm bathochrom verschoben. Die Extinktion ist dabei auf über das dreifache angestiegen. Möglicherweise spielt dabei die Überlagerung der π - π^* -Bande mit den für Verbindung **48b** beobachteten Schultern bei 400 und 418 nm eine Rolle (siehe Abb. 2).

Tabelle 18: Vergleich der Elektronenspektren von **48b**, **50b**, **71**, **73**, **75b** und **76**, $\lambda_{[nm]}$ ($\log \epsilon$)

Verb.	48b	75b	71	50b	76	73
X	Cl		OC ₂ H ₅	Cl		OC ₂ H ₅
R	H	H	SCH ₃	H	H	SCH ₃
R'	N(CH ₃) ₂		SCH ₃	N(CH ₃) ₂		SCH ₃
π - π^* -Bande	360 (4.29)	354 (4.32)	410 (4.10)	420 (4.85)	340	400
"Ferrocen- bande"	588	496 (3.63)	606 (3.18)	545 (3.40)	475 (3.40)	596
						

Charakteristisch ist die bei allen in Tabelle 18 angegebenen 1,1'-disubstituierten Verbindungen auftretende deutlich hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums der "Ferrocenbande", für die noch keine Erklärung gefunden wurde. In der Regel absorbieren 1,1'-disubstituierte Ferrocenderivate bei etwas größeren Wellenlängen als die entsprechenden monosubstituierten Verbindungen.

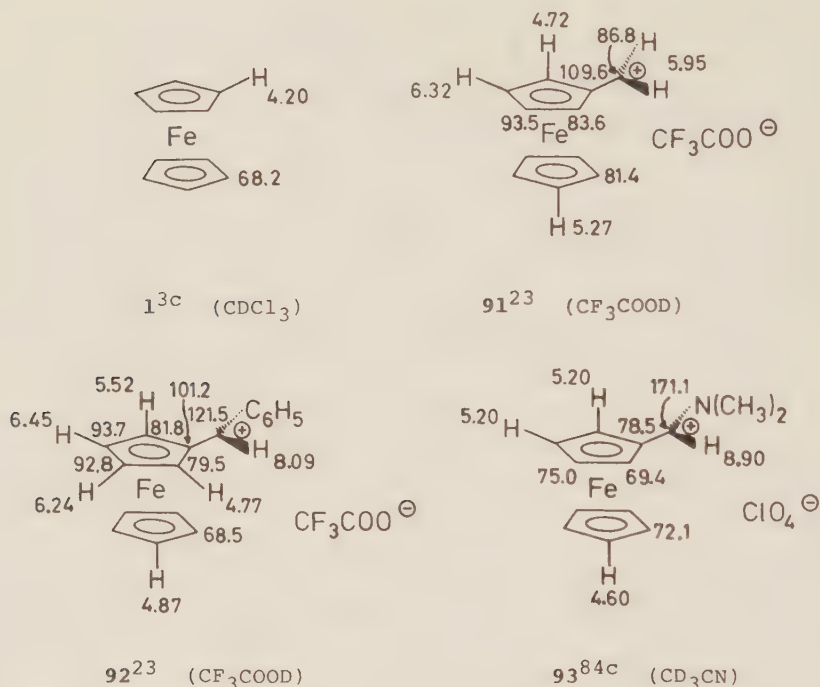
Abbildung 2: UV/VIS-Spektren der Verbindungen 48b und 50b



1.7.2 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren

Wie schon in der Einleitung erwähnt, eignet sich die NMR-Spektroskopie sehr gut zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse und Ladungsverteilung in α -Ferrocenylcarbeniumionen.

Tabelle 19: ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten einfacher α -Ferrocenylcarbeniumionen im Vergleich zu 1, δ [ppm]

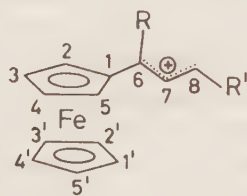


Die Signale der Protonen am unsubstituierten Ring sind gegenüber denen von 1 in allen Fällen tieffeldverschoben, was für die Delokalisierung der positiven Ladung über das gesamte Molekül spricht. Die Protonen in 2- bzw. 5-Stellung des substituierten Rings absorbieren bei höherem Feld als diejenigen in 3- bzw. 4-Stellung. Die gleichen Verhältnisse beobachtet man bei den ^{13}C -NMR-Signalen.

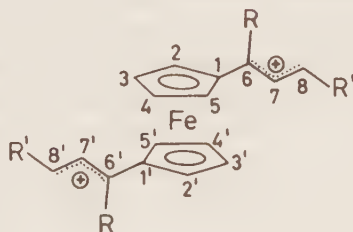
Anhand der in Tabelle 20 und 21 aufgeführten ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten lassen sich die Substituenteneinflüsse auf die Ladungsverteilung im Ferrocenylallylkation-System studieren.

Tabelle 20: ^1H -NMR-Daten von Ferrocenylallylkationen in CD_3CN
 δ [ppm], J [Hz]

Verb. Formel	H-1'	H-2	H-3	H-7	H-8	N-CH ₃	R	R'
48b A	4.30	4.87	5.07	6.85 $J=11$	8.35 $J=11$	3.40 3.57	Cl	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
82 A	4.23	4.78	4.78	6.50 $J=10$	8.25 $J=10$	3.34 3.48	H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
67 A	4.33	4.63	4.88	5.83 $J=12$	8.15 $J=12$	3.40 3.53	OC_2H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
75b A	4.27	4.60	4.68	5.58 $J=11$	8.15 $J=11$			
77 A	4.27	4.53	4.67	5.13 $J=11$	8.10 $J=11$	3.10 3.25 3.40	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
50b B		4.90	5.10	6.85 $J=10$	8.45 $J=10$	3.42 3.58	Cl	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
76 B		4.75	4.75	5.68	7.95			



A



B

Tabelle 21: ^{13}C -NMR-Daten einiger Ferrocenylallylkationen in CD_3CN , δ [ppm]

Verb.	C-1'	C-1	C-2	C-3	C-6	C-7	C-8	NCH_3
48b	72.00	80.11	73.21	76.81	166.35	109.59	164.35	42.40 50.01
82	72.15	78.54	72.15	76.27	168.95	113.40	166.04	41.22 49.10
75b	70.91	75.81	71.69	72.91	173.34	94.35	158.32	
50b		83.51	73.81	77.42	167.50	111.31	163.89	42.86 50.40

Die NMR-Signale der Protonen und Kohlenstoffatome am unsubstituierten Cyclopentadienylring der monosubstituierten Ferrocenylallylkationen sind, verglichen mit denen von **1**, nur geringfügig tieffeldverschoben (siehe Tab. 19, 20 und 21). Erwartungsgemäß ist die positive Ladung in diesen Salzen besser stabilisiert als in α -Ferrocenylkationen (siehe Tab. 19), und übt so nur geringe Wirkung auf den unsubstituierten Cyclopentadienylring aus. Daher ändert sich die chemische Verschiebung von H-1' auch bei Änderung des Substituenten in 6-Stellung nicht. Diese Variation bewirkt aber deutliche Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Protonen H-2, H-3 und insbesondere H-7. Setzt man die Donorstärke des Substituenten herab ($\text{NR}_2 \rightarrow \text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{Cl}$), so verschieben sich die Signale zu immer tieferem Feld. Damit wird verdeutlicht, daß die positive Ladung zunehmend auf den Ferrocenylrest delocalisiert wird. Das H-7-Signal liegt in einem Bereich, der auch für H-8 einfacher Vinamidiniumsalze **11** beobachtet wird.



Durch Substituenten in α - bzw. γ -Stellung von **11** wird die Polarisierung des Vinamidiniumsystems verändert, was sich besonders stark auf das ^1H -NMR-Signal von H- β auswirkt. Akzeptorsubstituenten verursachen eine Verschiebung zu tieferem, Donorsubstituenten eine zu höherem Feld; das Ausmaß hängt von der effektiven Donor- bzw. Akzeptorstärke ab⁹⁹. Diese Beobachtungen werden durch die ^{13}C -NMR-Daten bestätigt.

Vergleicht man das donorsubstituierte Molekül **75b** mit dem akzeptorsubstituierten **48b** (siehe Tab. 21), so erkennt man, daß die positive Ladung an C-6 ab- und gleichzeitig an C-1 zunimmt. Dadurch wird die schon erwähnte Delokalisierung der positiven Ladung auf den Ferrocenylrest verdeutlicht. Ganz allgemein zeigen sich aber bei allen in den Tabellen 20 und 21 aufgeführten Verbindungen die für Cyanine typischen alternierenden Ladungsdichten¹⁰⁰.

Die Einführung eines kationischen Substituenten in 1'-Stellung von monosubstituierten Ferrocenylallylkationen wirkt sich auf alle ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Signale wie ein Akzeptorsubstituent in 6-Stellung aus.

Die in Tabelle 22 angegebenen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten gestatten eine Einschätzung der Stabilisierungswirkung des Ferrocenylrestes auf Allylkationen im Vergleich zu anderen Donorsubstituenten.

Tabelle 22: ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Daten einiger Chlorpropeniminiumsalze in CD_3CN , δ [ppm]

86: $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ 94: $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ 48b: $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_5\text{-Fe-C}_5\text{H}_4$ 90: $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$							
Verb.	H- β	H- γ	C- α	C- β	C- γ	N- CH_3	N- CH_3
86	5.53	7.97	159.84	88.93	161.83	3.23 3.47	43.59 47.25
94	6.92	8.42	161.26	107.07	164.14	3.50 3.65	41.71 49.46
48b	6.85	8.35	166.35	109.59	164.35	3.40 3.57	42.40 50.01
90	7.18	8.60	166.04	112.71	165.68	3.60 3.73	42.74 50.40

Voraussetzung für einen derartigen Vergleich ist die strukturelle Übereinstimmung der vier betrachteten Systeme. Aus den Kopplungskonstanten der Protonen H- β und H- γ , die bei allen vier Verbindungen im Bereich zwischen 11 und 12 Hz liegen, läßt sich auf die trans-Anordnung der Systeme schließen. Setzt man weiterhin die Planarität der Allylkationen voraus, wie sie für Vinamidiniumsalze üblich ist⁹⁹, so sollten unter sonst konstanten Bedingungen die chemischen Verschiebungen der Allylkohlenstoffe bzw. β -Protonen ein Maß für die Ladungsverteilung⁹⁹ und damit für die Donorstärke des Substituenten R der in Tabelle 22 aufgeführten Verbindungen sein. Die größte Hoch-

feldverschiebung des β -H-Signals weist **86** auf. Die Dimethylaminogruppe stellt also in dieser Reihe erwartungsgemäß den stärksten Donor dar. In der weiteren Reihenfolge rangiert der Ferrocenylrest vor der p-Dimethylaminophenyl- und der p-Anisylgruppe. Aus den ^{13}C -NMR-Signalen von C- β ergibt sich das gleiche Bild, nur mit dem Unterschied, daß C- β in **94** bei etwas höherem Feld absorbiert als in **48b**.

HMO-Berechnungen von Ladungsdichten in Allylkationen zeigen, daß durch Steigerung des Donorcharakters eines Substituenten in α -Stellung die positive Ladungsdichte an C- α zunimmt, an C- γ dagegen abnimmt⁹⁹. Genau das drückt sich in der Hochfeldverschiebung der H- γ - bzw. C- γ -Signale beim Übergang von **86** nach **90** aus. Die Verstärkung des Donorcharakters zeigt sich auch in der Zunahme der Differenz $\Delta\delta$ (siehe Tab. 23).

Tabelle 23: $\Delta\delta$ -Werte [ppm] einiger Chlorpropeniminiumsalsze

Verb.	86	94	48b	90
$^1\text{H-NMR}$ $\Delta\delta = \delta_{\text{H-}\gamma} - \delta_{\text{H-}\beta}$	2.44	1.50	1.50	1.32
$^{13}\text{C-NMR}$ $\Delta\delta = \delta_{\text{C-}\gamma} - \delta_{\text{C-}\beta}$	72.90	57.07	54.76	52.97

Im Gegensatz zu den $^1\text{H-NMR}$ -Daten von H- β sind die $^{13}\text{C-NMR}$ -Werte von C- α kein Maß für die Donorstärke der Substituenten. Entgegen der Erwartung liegt der Wert für **86** bei höchstem Feld. Die vergleichsweise starke Abschirmung bei den Verbindungen **90**, **94** und **48b** ist auf Anisotropieeffekte der Aromaten zurückzuführen.

Die in den Tabellen 22 und 23 dargestellten NMR-Daten lassen

somit auf folgende Donorstärke der Substituenten schließen:
 $N(CH_3)_2 \gg C_5H_5-Fe-C_5H_4 \approx p-C_6H_4-N(CH_3)_2 > p-C_6H_4-OCH_3$.

1.8 Elektrochemische Untersuchungen

Zwischen den Reduktionspotentialen organischer Verbindungen und den Energiewerten des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) besteht ein linearer Zusammenhang¹⁰¹. Bacher⁵⁰ zeigte, daß diese Aussage für substituierte Vinamidiniumsalze erfüllt ist. Die mittels cyclischer Voltammetrie gemessenen Reduktionspotentiale erlauben Aussagen über das Maß der stabilisierenden bzw. destabilisierenden Wirkung verschiedener Substituenten auf das Cyaninsystem. Durch elektrochemische Untersuchung der synthetisierten Ferrocenylallylkationen sollten die in 1.7 diskutierten Substituenteneinflüsse überprüft werden.

Tabelle 24: Cyclische Voltammetrie einiger Ferrocenylkationen und Vergleichsverbindungen

Verb.	Reduktionspot. E_{red} [V]	Exp. Parameter
48b	-0.77, (-1.03)	Leitsalzlösung: $Et_4N^+PF_6^-$ 0.1 m in CH_3CN
82	-1.01	
75b	-1.30	Verstärkung: 20 V/A
90	-0.69	Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 300 und 400 mV/S
94	-0.83	Referenzelektrode: Ag/AgCl
86	-1.37, (-1.42) ⁵⁰	Konzentration: $10^{-3} mol/l$

Bei allen Messungen beobachtet man irreversible Prozesse. Die Reduktionspotentiale wurden an den Kurvenmaxima bestimmt. Da die Werte von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit und der Konzentration der zu messenden Lösung abhängig sind¹⁰², wurden die Parameter konstant gehalten.

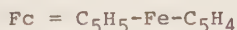
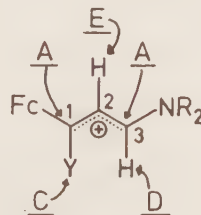
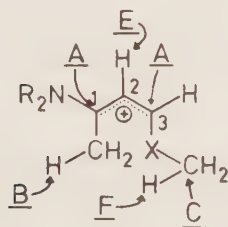
Durch Vergleich der Reduktionspotentiale der Verbindungen **48b**, **82** und **75b** erkennt man deutlich die Destabilisierung des Cyaninsystems durch den Chlorsubstituenten und die Stabilisierung durch die Donorwirkung der Morpholinogruppe in α -Stellung zum Ferrocenylrest. Die Beträge der Reduktionspotentiale steigen von **48b** nach **75b** an, das bedeutet also ein Ansteigen der LUMO-Energien von **48b** nach **75b**. Der eingangs erwähnte Zusammenhang zwischen Reduktionspotentialen und LUMO-Energien gilt also auch für Ferrocenylkationen.

Die in 1.7.2 diskutierte Reihenfolge der Donorstärke der Substituenten wird durch Vergleich der in Tabelle 24 angegebenen Werte bestätigt.

1.9 Reaktion mit Nucleophilen

1.9.1 Allgemeines

Allylkationen können wegen ihres ambifunktionellen Charakters auf vielfältige Art und Weise mit Nucleophilen und Basen reagieren.

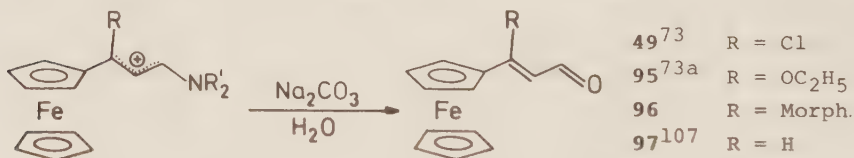


- A** Bei der Addition wird der Angriffsort im Sinne des von Gompper und Wagner aufgestellten Allopolarisierungsprinzips³⁵ von der HMO-Ladungsdichte bestimmt.
- B** Durch Deprotonierung der 1-CH₃-Gruppen entstehen elektro-nenreiche Butadiene¹⁰³.
- C** Entalkylierung von Alkoxy- bzw. Alkylthiogruppen³⁵.
- D** Durch Deprotonierung an C-3 entstehen Vinylcarbene¹⁰⁴.
- E** Die Deprotonierung an C-2 führt zu Allenen^{53,105}.
- F** Bei Deprotonierung von Methylgruppen, die an einem Hetero-atom gebunden sind, entstehen durch 1,5-dipolare Cyclisie-rung Heterocyclen^{53,106}.

Die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurden grÖßtenteils mit in 6-Stellung substituierten Ferrocenylpropeniminiumsalzen durchgeföhrt. Dabei sind die Reaktionstypen **A**, **C**, **D**, **E** und **F** möglich.

1.9.2 Hydrolyse von Ferrocenylallylkationen

Die Ferrocenylpropeniminiumsalze **48**, **50**, **67**, **75** und **82** hydro-lysierten in Gegenwart von Natriumcarbonat schnell zu den α,β -ungesättigten Aldehyden **49**, **52**, **95**, **96** und **97**, die mit Ausnah-me von **96** (spektroskopische Daten siehe Tab. 25) literaturbe-kannt sind.



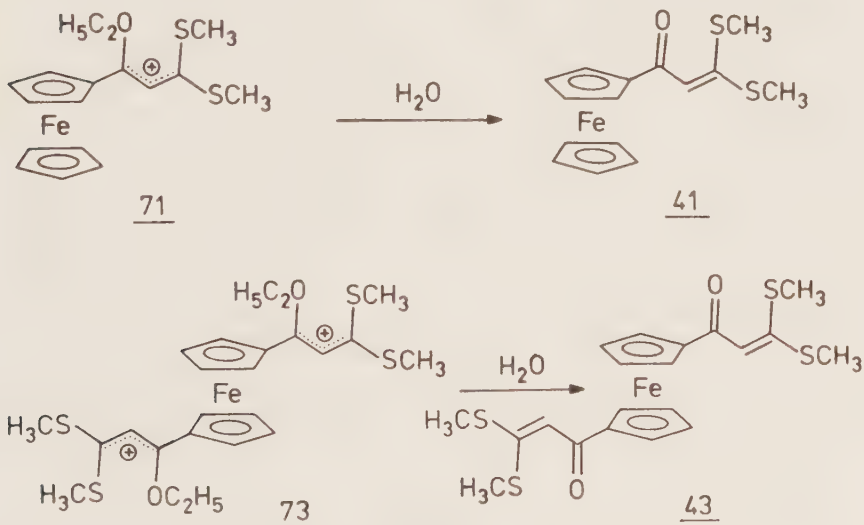
In keinem Fall wurden Produkte isoliert, die auf Hydrolyse in 6-Stellung schließen lassen. Der Angriff erfolgt also aus-schließlich in 8-Stellung, wo sich mit Ausnahme von **75** auch das Zentrum mit der höchsten positiven Ladung befindet. Bei **75**

sollte sich die größte positive Ladungsdichte an C-6 befinden. Für die Reaktion an C-8 sind in diesem Fall offenbar sterische Gründe verantwortlich.

Tabelle 25: Spektroskopische Daten von **96**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
3.19 m 4H NCH_2	1596	277 (4.02)
3.70 s 4H OCH_2	1528	327 (3.94)
4.14 s 5H C_5H_5		473 (2.76)
4.43 s 4H H-2 bis H-5		

Die Allylkationen **71** und **73** werden unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen zu den Oxoketenmercaptalen **41** und **43** hydrolysiert.



1.9.3 Thiolyse von 48b und 50b

1.9.3.1 Synthese von Ferrocenylthioamiden

Für die Thiolyse der Chlorpropeniminiumsalze 48b und 50b erwiesen sich die üblichen Reagenzien wie z.B. Schwefelwasserstoff, Kaliumhydrogensulfid oder Natriumsulfid als wenig geeignet. Lediglich die von Liebscher und Hartmann³¹ empfohlene Methode - Verwendung von Natriumthiosulfat und anschließende Aufarbeitung mit Anilin - lieferte die tiefroten β -Aminovinylthioketone 98 und 99 in guten Ausbeuten (spektroskopische Daten siehe Tab. 26). Primär entsteht dabei wahrscheinlich ein Bunesalz, das dem Reaktionsgemisch die anfänglich tiefgrüne Farbe gibt.

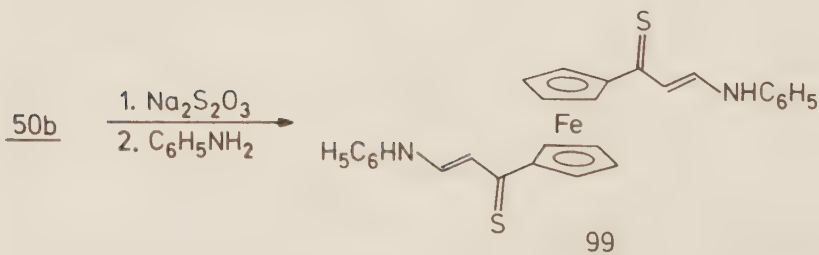
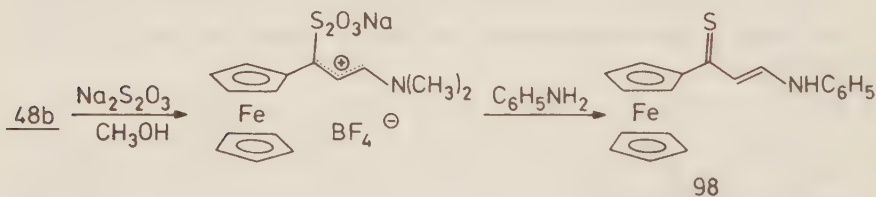
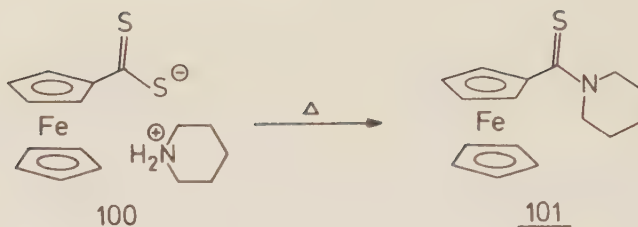


Tabelle 26: Spektroskopische Daten der Verbindungen **98** und **99**

Verb.	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]				IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (log ε)	
98	4.10	s	5H	C ₅ H ₅	1619	244	(4.21)
	4.50	m	2H	H-3,4	1583	344	(4.09)
	4.93	m	2H	H-2,5	1308	438	(4.27)
	6.38	d	1H	H-7	1260	550	(3.65)
	7.00-7.45	m	5H	C ₆ H ₅			
	7.60	d	1H	H-8			
99	4.45	m	4H	H-3,4,3',4'	1628	248	
	4.90	m	4H	H-2,5,2',5'	1599	331	
	6.40	m	2H	H-7,7'	1584	345	
	6.95-7.45	m	5H	C ₆ H ₅	1312	449	
	7.56	m	2H	H-8,8'		548	

Die Thiocarbonylgruppe verursacht gegenüber der Carbonylgruppe in **37** eine Tieffeldverschiebung der Protonensignale am substituierten Cyclopentadienylring. Zudem sind die Absorptionsbanden des Elektronenspektrums deutlich bathochrom verschoben. Die "Ferrocenbande" hat dabei eine starke Intensitätssteigerung erfahren, ein Hinweis auf intensive Wechselwirkungen zwischen den d-Orbitalen des Eisens und den nichtbindenden Orbitalen des Schwefels.

Ferrocenylthioamide sind in der Literatur mit Ausnahme eines Beispiels bisher nicht bekannt. Ferrocenylthiopiperidid **101** entsteht bei der Thermolyse des Piperidiniumsalzes der Dithioferrocencarbonsäure **100** in geringer Ausbeute^{69a}.



Das Thioamid **101** wurde als braune zersetzliche Substanz beschrieben und durch das IR-Spektrums charakterisiert.

Die gebräuchlichste Synthesemethode für Thioamide besteht allerdings in der Schwefelung von Amiden durch **45**⁷⁰. Auf diese Weise läßt sich Ferrocencarbonsäureanilid **102**¹⁰⁸ in guter Ausbeute in das Thioamid **103** überführen (spektroskopische Daten siehe Tab. 27).



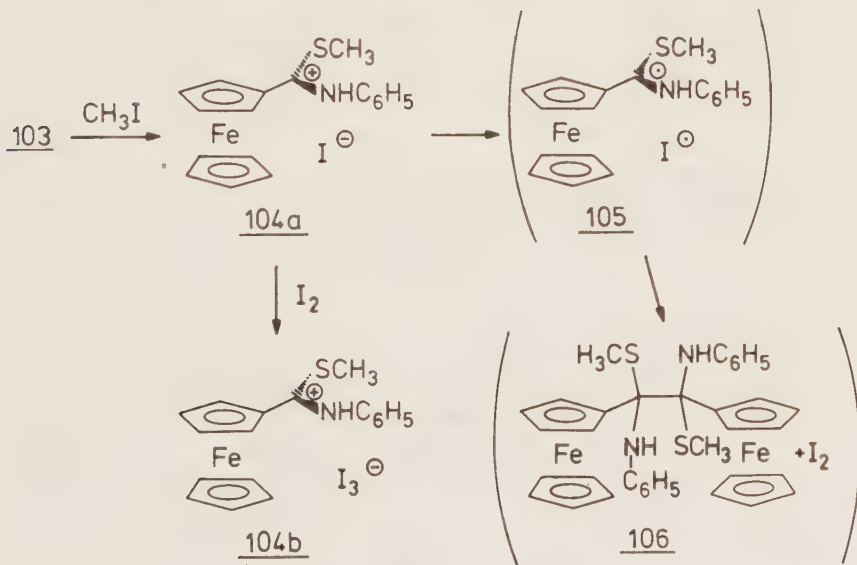
Tabelle 27: Spektroskopische Daten von **103**

¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]				IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (logε)
4.20	m	5H	C ₅ H ₅	3269	289 (4.18)
4.45	m	2H	H-3,4	1521	321 (3.98)
4.90	m	2H	H-2,5		474 (3.11)
7.10-7.70	m	5H	C ₆ H ₅		
8.70	m	1H	NH		

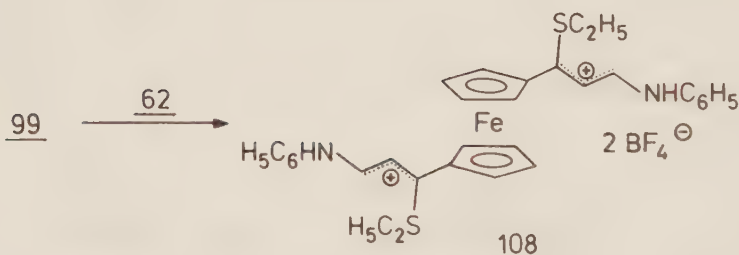
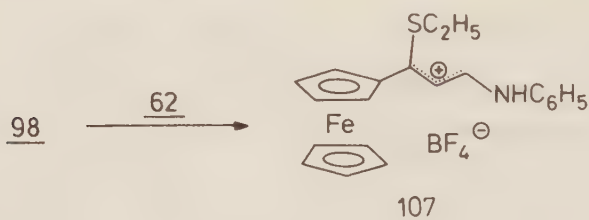
Die beschriebenen Reaktionen erlauben es, Ferrocenylthioamide und ihre vinylogenen Verbindungen auf einfache Art in guten Ausbeuten herzustellen.

1.9.3.2 Alkylthioferrocenyliminiumsalze

Die in 1.9.3.1 beschriebenen Ferrocenylthioamide lassen sich unter Bildung von Alkylthioferrocenyliminiumsalzen am Schwefel alkylieren. Nach Umsetzung von **103** mit Methyljodid im Überschuß in Aceton isoliert man in 18% Ausbeute das Triiodid **104b**. Die Reaktion beinhaltet also einen Redoxschritt. Denkbar ist folgender Reaktionsverlauf: Das primär entstandene Iminiumsalz **104a** wird durch Iodid zu einer radikalischen Zwischenstufe **105** reduziert. Während dann **105** zu **106** dimerisiert, addiert sich das entstandene Iod an **104a**, wodurch das Triiodid **104b** gebildet wird. So läßt sich auch die relativ niedrige Ausbeute erklären. Die dimere Verbindung **106** bzw. eventuelle Folgeprodukte konnten allerdings nicht nachgewiesen werden.



Die Alkylierung der Enaminothione **98** und **99** mit Methyljodid war nicht möglich. Bei Umsetzung mit **62** dagegen entstehen die tiefgrünen Allylkationsalze **107** und **108** in nahezu quantitativer Ausbeute (spektroskopische Daten siehe Tab. 28).



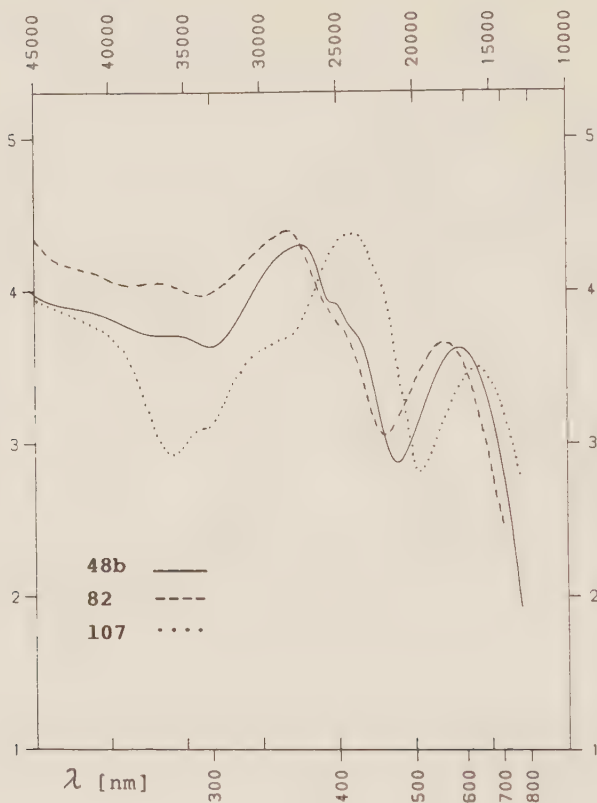
Da sich **108** wegen starker Zersetzung nicht umkristallisieren ließ, konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

Tabelle 28: Spektroskopische Daten von 104b, 107 und 108

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm], J [Hz]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
104b	2.83 s 3H SCH_3	3153	294 (4.44)
	4.37 s 5H C_5H_5	1536	349 (4.20)
	4.83 m 4H H-2 bis H-5		551 (3.24)
	7.30-7.45 m 5H C_6H_5		
107	1.45 t 3H SCH_2CH_3	1635	350 (3.68)
	3.23 q 2H SCH_2	1526	417 (4.37)
	4.30 s 5H C_5H_5	1084	632 (3.48)
	4.78 s 4H H-2 bis H-5		
	6.98 d, J=11, 1H H-7		
	7.35 s 5H C_6H_5		
	8.28 d, J=11, 1H H-8		
	11.38 m 1H NH		
108	nur breite Banden	1633	272 (4.15)
		1533	352 (4.14)
		1084	426 (4.54)
			600, s (3.18)

Die Einführung der Ethylthiogruppe in das Ferrocenylallylkationsystem führt zu einer bathochromen Verschiebung der π - π^* -Bande, ein Effekt, der bei Polymethincyaninen häufig anzutreffen ist¹⁰⁹. Auch die "Ferrocenbande" ist gegenüber der von 48b und 82 deutlich zu längeren Wellenlängen gewandert (siehe Abb. 3). Die Ethylthiogruppe wirkt hier offenbar als Akzeptorrest. Dafür spricht auch, daß H-7 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei sehr tiefem Feld absorbiert.

Abbildung 3: Elektronenspektren der Verbindungen **48b**, **82** und **107**

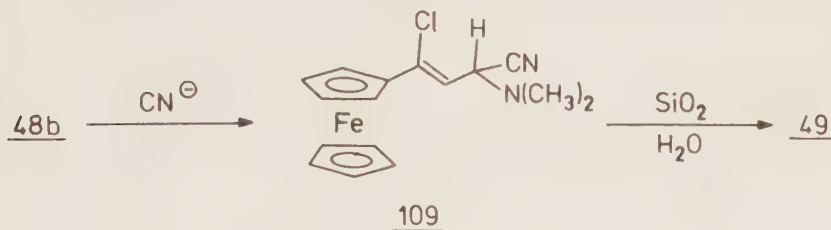


1.9.4 Reaktionen mit Kohlenstoff-Nucleophilen

Der Angriffsort bei der Addition von Nucleophilen an ambifunktionellen Allylkationen wird nach dem Allopolarisierungsprinzip³⁵ bei kinetischer Kontrolle von der HMO-Ladungsdichte bestimmt. Das Zentrum der größten positiven Ladungsdichte liegt bei Verbindung **48b** an C-8 (siehe Tab. 20 und 21), da die

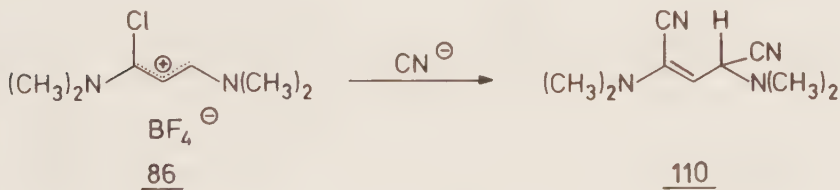
Dimethylaminogruppe ein stärkerer Donor ist, als die Ferrocenylgruppe.

Die Reaktion von **48b** mit Natriumcyanid im Überschuß in Methylenchlorid/Wasser ist nach wenigen Minuten beendet. Nach Aufarbeitung isoliert man das zersetzliche Aminonitril **109**. Beim



Versuch, **109** durch Chromatographie an Kieselgel zu reinigen, tritt Hydrolyse zum Aldehyd **49** ein. Diese Folgereaktion beweist eindeutig, daß der Angriff der Cyanidionen in C-8-Stellung erfolgt ist.

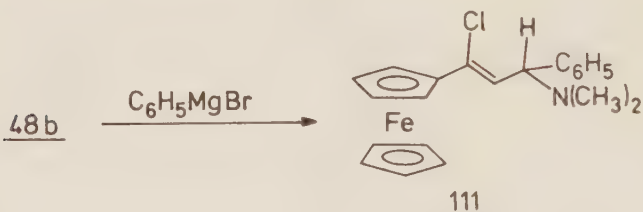
Im Unterschied dazu wird **86** sowohl an C-1 als auch an C-3 von Cyanidionen angegriffen⁵⁰.



Die Reaktivitätsdifferenz zwischen **48b** und **86** gegenüber Cyanidionen ist durch die unterschiedliche Donorstärke der Dimethylaminogruppe und des Ferrocenylrestes zu erklären. In **48b** wird die C-6-Stellung durch den schwächeren Donor Ferrocen

nicht stark genug positiviert, so daß der Angriff der Cyanidionen dem Allopolarisierungsprinzip gehorchend nur in C-8-Position stattfindet.

Gegenüber Phenylmagnesiumbromid verhält sich **48b** bemerkenswert reaktionsträge. Erst nach Verwendung eines großen Überschusses kann man das stabile C-8-Additionsprodukt **111** isolieren.



Der Reaktionsort kann eindeutig durch die Daten des ^1H -NMR-Spektrums belegt werden (siehe Tab. 29). Charakteristisch ist, daß die Dimethylaminoprotonen nun in einem Bereich absorbieren, der für Amine an einem sp^3 -Zentrum üblich ist.

Tabelle 29: Spektroskopische Daten von **109**, **110** und **111**

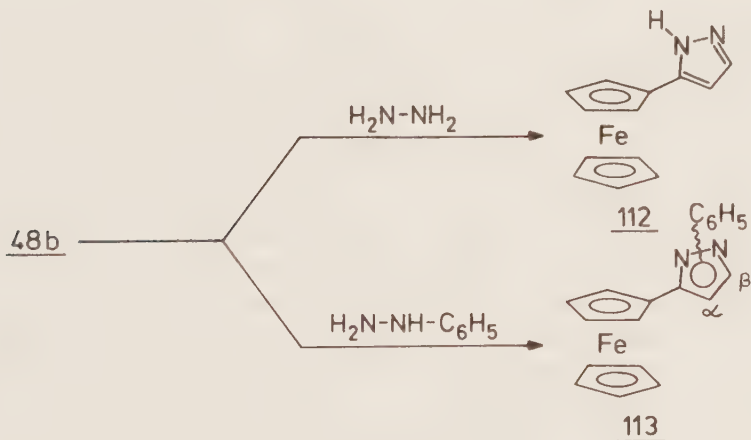
Verb.	^1H -NMR (CD_3CN) δ [ppm], J [Hz]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
109	2.33 s 6H $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1631	291 (4.06)
	4.17 s 5H C_5H_5	1457	340 (3.18)
	4.30 m 2H H-2,5		440 (2.77)
	4.53 m 2H H-3,4		
	4.60 d, $J=8$, 1H H-8		
	5.52 d, $J=8$, 1H H-7		

Fortsetzung von Tabelle 29:

111	2.27 s	6H	N(CH ₃) ₂	2983	280	(4.12)
	4.04 s	5H	C ₅ H ₅	1636	319	(3.10)
	4.18 m	2H	H-2,5		338	(3.01)
	4.23 d, J=8,	1H	H-8		445	(2.62)
	4.48 m	2H	H-3,4			
	6.02 d, J=8,	1H	H-7			
	7.30 m	5H	C ₆ H ₅			
110 ⁵⁰	2.36 s	6H	N(CH ₃) ₂	2229		
	2.85 s	6H	N(CH ₃) ₂	1617		
	4.35 d, J=10,	1H	CHN			
	4.88 d, J=10,	1H	C=CH			

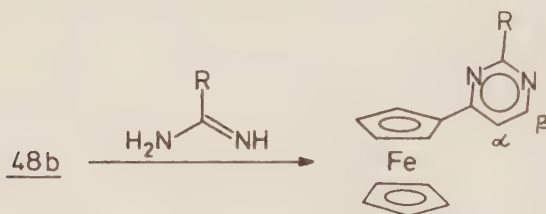
1.9.5 Umsetzung mit bifunktionellen Nucleophilen

Chlorpropeniminiumsalze sind viel verwendete Vorstufen zur Synthese von Heterocyclen³¹. In diesem Sinne reagiert **48b** mit



Hydrazin und Phenylhydrazin in siedendem Ethanol zu den Pyrazolen 112 und 113. Verbindung 112 wurde bereits von Schlögl^{73a} durch Umsetzung von 95 mit Hydrazinhydrat erhalten.

Mit Guanidin bzw. Benzamidin läßt sich 48b in die Pyrimidine 114 und 115 überführen (spektroskopische Daten siehe Tab. 30).



114: R = NH₂

115: R = C₆H₅

Die Gegenwart nicht identifizierter Nebenprodukte, die möglicherweise durch Reduktion von 48b entstehen, macht in allen Fällen eine chromatographische Aufarbeitung nötig, wodurch die Ausbeute empfindlich sinkt. Durch Verwendung des Enaminoketons 37 anstelle von 48b können die Heterocyklen 112 bis 115 mit besseren Ausbeuten hergestellt werden.

Tabelle 30: Spektroskopische Daten von 113, 114 und 115

Verb.	¹ H-NMR (CD ₃ CN) δ [ppm], J [Hz]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₃ CN) λ _{max} [nm] (log ε)
113	4.08 s 5H C ₅ H ₅	1595	236 (4.24)
	4.20 s 4H H-2 bis H-5	1500	278 (3.88)
	6.48 m 1H H-α		444 (2.39)
	7.38 s 5H C ₆ H ₅		
	7.63 m 1H H-β		

Fortsetzung Tabelle 30:

114	4.05 s	5H	C ₅ H ₅	3498	225	(4.38)
	4.43 m	2H	H-2,5	3423	270	(3.90)
	4.89 m	2H	H-3,4	1633	313	(3.90)
	5.13 m	2H	NH ₂	1572	455	(2.85)
	6.66 m	1H	H- α			
	8.08 m	1H	H- β			
115	4.07 s	5H	C ₅ H ₅	1585	247	(4.77)
	4.50 m	4H	H-2 bis H-5	1560	278	(4.53)
	5.25 m	1H	H- α	1540	293	(4.43)
	7.43 s	5H	C ₆ H ₅		349	(3.40)
	8.50 m	1H	H- β		461	(2.98)

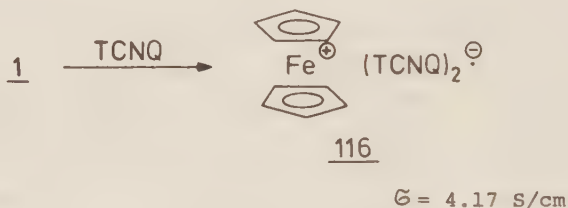
Bei der Reaktion von **48b**, bzw. **37** mit Phenylhydrazin ist die Bildung von zwei Isomeren **114a** und **114b** denkbar. Eine eindeutige Zuordnung kann aber anhand der spektroskopischen Daten nicht getroffen werden.

1.9.6 Herstellung von TCNQ-Salzen

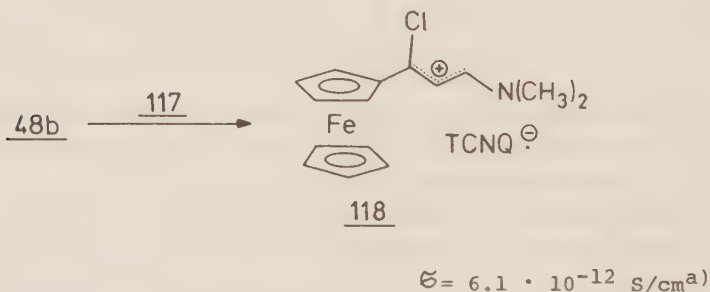
Wie in der Einleitung erwähnt, wurden bei einigen TCNQ-Salzen beachtliche elektrische Leitfähigkeiten gefunden. Drei Gruppen von Komplexen können unterschieden werden¹¹⁰:

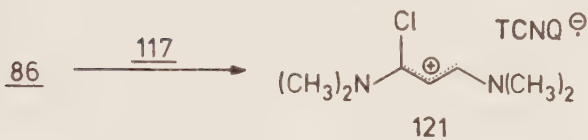
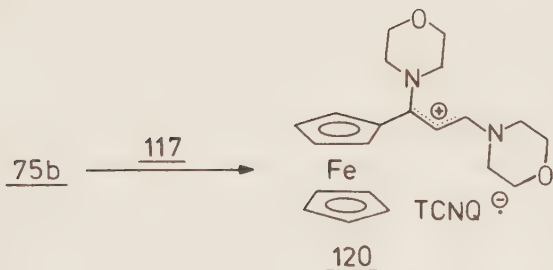
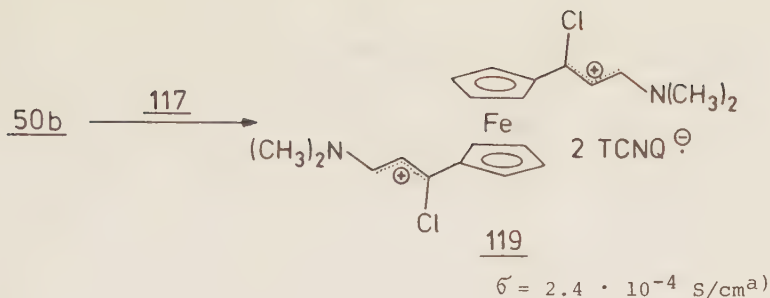
- Charge-Transfer Komplexe im Molverhältnis 1:1 zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. elektronenreichen Heteroaromaten und TCNQ;
- einfache Radikalionensalze des Typs $M^{n+}(TCNQ^{\cdot-})_n$, wobei M entweder ein Metall oder ein organisches Molekül sein kann;
- komplexe Radikalionensalze des Typs $M^{n+}(TCNQ^{\cdot-})_n (TCNQ)_m$, in denen zusätzlich neutrales TCNQ eingebaut ist.

Hohe elektrische Leitfähigkeiten findet man in a) und insbesondere bei c). Komplexe Radikalionensalze entstehen entweder aus einfachen Salzen durch Einbau von TCNQ oder aber durch Redoxprozesse während der Reaktion der neutralen Ausgangskomponenten. Ein Beispiel für letztere Möglichkeit ist die Umsetzung von TCNQ mit Ferrocen (**1**). Das entstandene Salz **116** besitzt eine bemerkenswert hohe Leitfähigkeit σ .



Die relativ leichte Reduzierbarkeit einiger in 1.8 untersuchter Ferrocenylallylkationen, sowie die bei der Alkylierung von **103** beobachtete Redoxreaktion, legte die Vermutung nahe, daß man durch Umsetzung von Ferrocenylallylkationen mit Li^+TCNQ^- (**117**) zu komplexen Radikalsalzen gelangen könnte. Man isoliert ausgehend von **48b**, **50b**, **75b** und **86** die Radikalsalze **118**, **119**, **120** und **121** in nahezu quantitativen Ausbeuten (spektroskopische Daten siehe Tab. 31).





a) Durchführung der Leitfähigkeitsmessung nach der Zweielektrodenmethode bei einem Druck von 1800 kpcm^{-2} .

Dr. I. Hocker, Bayer AG, Leverkusen

Anhand der IR- und UV/VIS-Spektren läßt sich ermitteln, welche Art von Salzen vorliegt. Zwischen dem Ausmaß des Ladungsübergangs von Donor zum Akzeptormolekül und der Lage der Cyanbande von TCNQ im IR-Spektrum wurde ein linearer Zusammenhang gefunden¹¹¹. Während die Cyanbande von TCNQ bei 2220 cm^{-1} liegt, wird die Cyanschwingung in einfachen TCNQ-Salzen zwischen 2175 und 2200 cm^{-1} beobachtet. Die Cyanbanden von **118**, **120** und **121** liegen im Bereich der einfachen Salze, der Ladungsübergang ist also vollständig. In Verbindung **119** liegt die intensivste

Cyanschwingung zwar auch in diesem Bereich, aber eine Schulter bei 2227 cm^{-1} deutet an, daß möglicherweise neutrales TCNQ eingelagert ist. Außerdem treten im Spektrum breite, starke Banden auf, welche charakteristisch für komplexe TCNQ-Salze sind¹¹².

Tabelle 31: Spektroskopische Daten der Verbindungen **118**, **119**, **120** und **121**

Verb.	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] (\log \epsilon)$			
118	2200, S	260	(4.00)	678	(3.20)
	2181	313	(3.98)	685	(3.17)
	2160, S	393	(3.93)	728	(3.36)
	1636	405	(3.92)	742	(3.56)
	1582	421	(3.91)	760	(3.44)
	1505	449	(3.93)	823	(3.83)
		474	(4.02)	842	(3.99)
		664	(3.18)		
119	2227, w	260		679	
	2179	394		725, S	
	1672	421, S		743	
	1641	436, S		760, S	
	1567	464, S		822, S	
	1544	665, S		843	
120	2180	345	(4.54)	680	(3.65)
	2155	394	(4.35)	696	(3.62)
	1608	404	(4.29)	728	(3.91)
	1576	420	(4.24)	743	(4.11)
	1528	445	(4.13)	761	(4.08)
	1505	481	(3.92)	823	(4.19)
		665	(3.57)	843	(4.41)

Fortsetzung von Tabelle 31:

121	2185	328	(4.65)	695	(3.88)
	2176	394	(4.34)	727	(4.16)
	2153, S	407	(4.39)	742	(4.37)
	1637	420	(4.41)	761	(4.29)
	1583	434	(4.26)	825	(4.47)
	1502	665	(3.83)	843	(4.64)
		680	(3.90)		

TCNQ besitzt ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 395 nm ($\epsilon=3600$). Das TCNQ-Radikalanion absorbiert bei 395 nm ($\epsilon=21500$), 420 nm ($\epsilon=24300$) und 842 nm ($\epsilon=43300$). Das Verhältnis von ϵ_{842} zu ϵ_{395} beträgt bei einfachen Radikalionensalzen etwa 2; bei komplexen Salzen mit neutralem TCNQ steigt die Extinktion der 395 nm-Bande an, so daß das Intensitätsverhältnis in vielen Fällen bis auf 0.5 absinkt. Für 121 beträgt es genau 2, bei 118 und 120 sinkt es auf 1.15 und für 119 ist die 395 nm-Bande intensiver. Da die Allylkationen 48b, 50b und 75b im Bereich von 395 nm auch intensive Absorptionsbanden besitzen, läßt sich der Typ des Salzes auf diese Weise nicht eindeutig zuordnen. Darüberhinaus sind die Verhältnisse in Lösung nicht immer mit denen im Festkörper identisch¹¹². Die elementaranalytischen Daten der in Tabelle 31 aufgeführten Verbindungen sprechen dafür, daß es sich in allen vier Fällen um einfache TCNQ-Salze handelt, sodaß bei ihrer Herstellung lediglich ein Anionenaustausch stattgefunden hat. Deshalb ist es erstaunlich, daß die Pulverleitfähigkeit von 120 ($2.4 \cdot 10^{-4}$ S/cm) um acht Zehnerpotenzen größer ist als die von 119 ($6.1 \cdot 10^{-12}$ S/cm). Kürzlich zeigte Vögtle¹¹³, daß die Leitfähigkeit einfacher TCNQ-Radikalionensalze aromatischer Bisammoniumverbindungen in etwa der gleichen Größenordnung liegen.

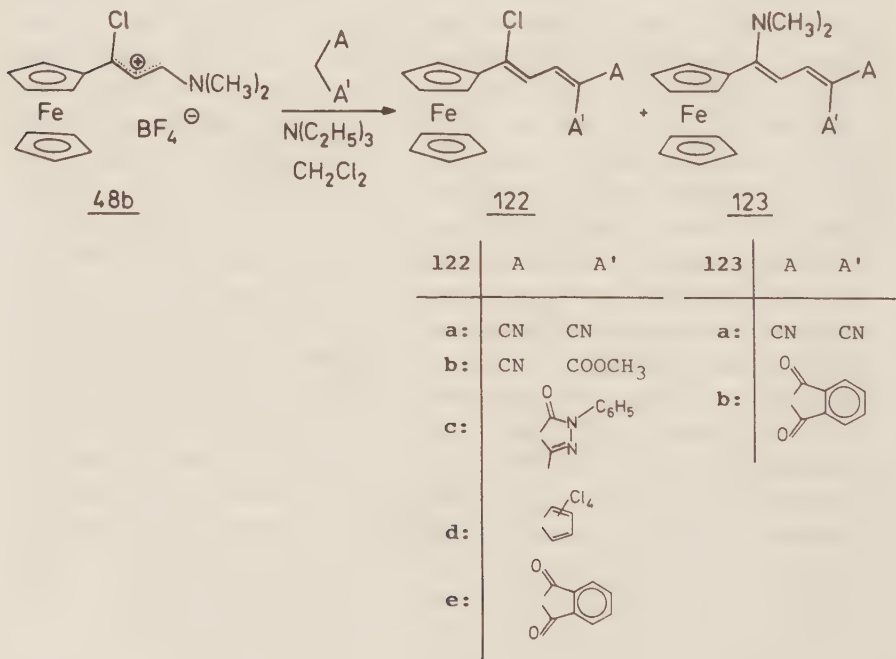
1.10 Ferrocenyl-push-pull-olefine

Push-pull-substituierte Polyene sind aufgrund ihres stark polaren Charakters den Merocyaninen zuzuordnen. Neben ihren interessanten Farbeigenschaften haben sie auch als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Heterocyclen große Aufmerksamkeit gefunden¹¹⁴.

Durch Umsetzung der in 1.6 beschriebenen kationischen Systeme mit CH-aciden Verbindungen entstehen neue Push-pull-olefine, deren Farbe sich je nach Substituentenmuster von orange bis blau variieren läßt.

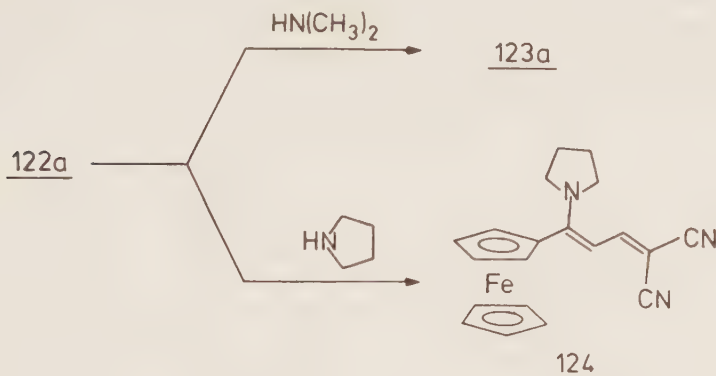
1.10.1 Reaktion von 48b und 50b mit CH-aciden Verbindungen

Führt man die Reaktion von 48b mit methylenaktiven Verbindungen in Methylenchlorid in Gegenwart von Triethylamin durch, so

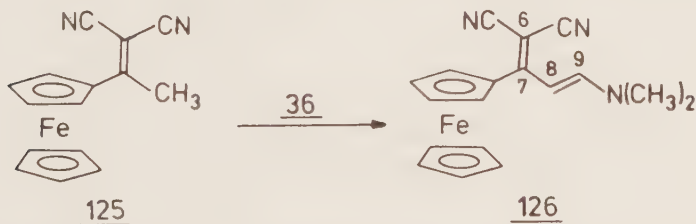


erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung die C-8-Substitutionsprodukte **122a**^{114f} bis **122e** als tiefblaue kristalline Verbindungen. In einigen Fällen kann man aber auch die orangefarbenen Olefine **123** isolieren.

Die Verbindungen **123a** und **123b** entstehen durch Substitution des Chloratoms der Butadiene **122a** und **122e** mit Dimethylamin, das bei deren Bildung freigesetzt wurde. Dementsprechend läßt sich **122a** mit sekundären Aminen quantitativ zu den Olefinen **123a** und **124** umsetzen.



Die hohe Reaktivität von **122** gegenüber Aminen läßt sich durch den stark polaren Charakter der Verbindungen erklären. In keinem der untersuchten Fälle konnte ein Produkt isoliert werden,

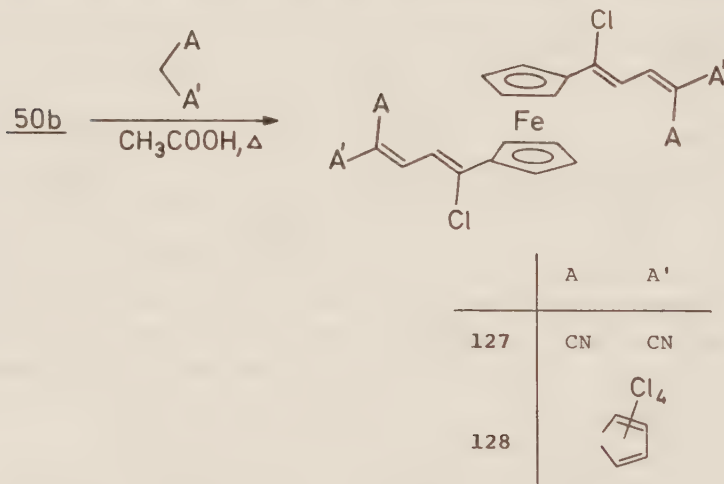


das durch den Angriff der methylenaktiven Verbindung an C-6 entstanden war. Um den Einfluß zu studieren, den der Ferroce-

nylsubstituent in diesen Butadienen ausübt, wurde durch Umsetzung von 125¹¹⁵ mit 36 die zu 123a isomere Verbindung 126 hergestellt (spektroskopische Daten siehe Tab. 32).

Push-pull-butadiene, die anstelle des Ferrocenylrestes in 126 einen anderen aromatischen Substituenten besitzen, wurden von Ege^{114c} durch Umsetzung von Alkylidenmalodinitrilen mit Lithium-diisopropyl-amid und Dimethylformamid-dichlorid synthetisiert.

Die Reaktion von 50b mit methylenaktiven Verbindungen in Methylenchlorid unter Zusatz von Triethylamin ergibt komplexe Gemische. Die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel verhindert die Weiterreaktion des freigewordenen Dimethylamins,



sodaß sich die tiefblauen kristallinen 1,3-Butadiene 127 und 128 in guter Ausbeute isolieren lassen.

In Tabelle 32 sind die spektroskopischen Daten der Verbindungen 122a bis 122e, 123a,b, 124, 126, 127 und 128 zusammengefasst.

Tabelle 32: Spektroskopische Daten der synthetisierten
Push-pull-butadiene

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm], J [Hz]		IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)	
122a	4.25 s	5H C_5H_5	2224	243 (3.94)	240 (3.95)
	4.70 m	2H H-2,5	1580	286 (3.76)	272 (3.80)
	4.83 m	2H H-3,4		377 (4.41)	365 (4.44)
	6.85 d, J=11, 1H	H-7		514 (3.52)	
	7.83 d, J=11, 1H	H-8		582 (3.74)	555 (3.75)
				(CH_2Cl_2)	(n-Hexan)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]				
	69.69 d	C-2,5	112.58 s	CN	
	71.33 d	C-1' bis C-5'	114.46 s	CN	
	73.66 d	C-3,4	115.01 d	C-7	
	79.72 s	C-1	153.96 d	C-8	
	80.11 s	C-9	154.99 s	C-6	
122b	3.83 s	3H OCH_3	2222	270 (3.87)	280 (3.51)
	4.33 s	5H C_5H_5	2218, s	367 (4.33)	355 (4.08)
	4.55 m	2H H-2,5	1712	522 (3.61)	
	4.73 m	2H H-3,4	1705	557 (3.64)	535 (3.67)
	6.85 d, J=12, 1H	H-7	1585		
	8.22 d, J=12, 1H	H-8		(CH_2Cl_2)	(n-Hexan)
122c	2.30 s	3H CH_3	1677	248 (4.36)	248
	4.20 s	5H C_5H_5	1590	384 (4.33)	380
	4.57 m	2H H-2,5	1540	576 (3.76)	570
	4.87 m	2H H-3,4	1500		
	7.43 d, J=12, 1H	H-7		(CH_3CN)	(Et_2O)
	7.20 m } 7.45 m }	5H C_6H_5			
	8.33 d, J=12, 1H	H-8			

Fortsetzung von Tabelle 32:

122d	4.23 s	5H	C ₅ H ₅	1810	397 (4.50)	
	4.58 m	2H	H-2,5	1646	490 (4.34)	
	4.78 m	2H	H-3,4	1622	576 (3.44)	
	7.45 d, J=11, 1H		H-7	1609		
	7.85 d, J=11, 1H		H-8		(CH ₂ Cl ₂)	
122e	4.16 s	5H	C ₅ H ₅	1716	248 (4.28)	240
	4.51 m	2H	H-2,5	1685	263 (4.22)	245
	4.83 m	2H	H-3,4	1601	410 (4.48)	257
	7.53-7.92 m	5H	C ₆ H ₄ , H-7	1587	605 (3.92)	266
	8.18 m	1H	H-8	1560		396
						571
					(CH ₂ Cl ₂)	(n-Hexan)
123a	3.08 s	6H	N(CH ₃) ₂	2201	296 (4.06)	
	4.20 s	5H	C ₅ H ₅	2181, s	418 (4.63)	
	4.35 m	2H	H-2,5	1560	488 (3.70)	
	4.50 m	2H	H-3,4	1545		
	5.68 d, J=11, 1H		H-7		(CH ₂ Cl ₂)	
	8.87 d, J=11, 1H		H-8			
	¹³ C-NMR (CDCl ₃)			δ [ppm]		
	42.86 q		N(CH ₃) ₂	100.08 d	C-7	
	60.15 s		C-9	116.01 s	CN	
	70.88 d	}	C-1,1' bis C-5,5'	118.52 s	CN	
	72.69 d			157.20 d	C-8	
	75.03 d			166.71 s	C-6	

Fortsetzung von Tabelle 32:

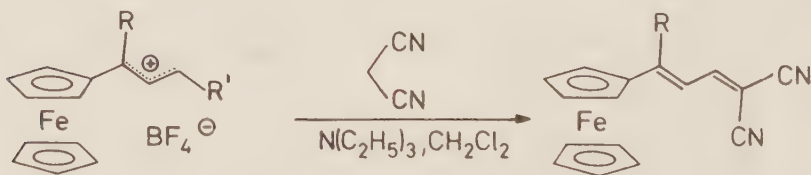
123b	3.17 s	6H	$N(CH_3)_2$	1640	298 (3.96)
	4.33 s	5H	C_5H_5	1585	340 (3.73)
	4.50 m	4H	H-2 bis H-5	1550	458 (4.73)
	7.27 d, J=12, 1H		H-7	1530	520 (4.04)
	7.57 m	4H	C_6H_4		
	9.03 d, J=12, 1H		H-8		(CH_3CN)
124	1.97 m	4H	NCH_2CH_2	2200	292 (4.32)
	3.47 m	4H	NCH_2CH_2	2180, S	418 (4.58)
	4.23 s	5H	C_5H_5	1560	484 (3.58)
	4.43 m	4H	H-2 bis H-5		
	5.63 d, J=11, 1H		H-7		(CH_2Cl_2)
	8.97 d, J=11, 1H		H-8		
126	3.03 s	6H	$N(CH_3)_2$	2197	315 (3.74)
	4.20 s	5H	C_5H_5	2186	396 (4.01)
	4.50 m	2H	H-2,5	1612	413 (4.10)
	4.74 m	2H	H-3,4		520 (3.21)
	5.55 d, J=12, 1H		H-8		
	7.67 d, J=12, 1H		H-9		(CH_2Cl_2)
	^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]				
	45.59 } 52.34 } 61.67 } 66.79 } 68.94 } 69.12 } 69.51 } 69.70 } 70.39 } 70.76 }	NCH_3		70.82 } 71.00 } 71.36 } 74.72 } 94.44 s 97.14 d 118.34 s 118.46 s 153.57 d 170.44 s	C-1,1' bis C-5,5'
		C-1,1' bis C-5,5'		C-6 C-8 CN CN C-9 C-7	

Fortsetzung von Tabelle 32:

127	4.72 m	4H	H-2,2',5,5'	2226	242 (4.04)
	4.82 m	4H	H-3,3',4,4'	1577	351 (4.56)
	6.78 d, J=11, 2H		H-7,7'		388 (4.47)
	7.80 d, J=11, 2H		H-8,8'		547 (3.85) (CH ₂ Cl ₂)
128	4.60 m	4H	H-2,2',5,5'	1596	262 (4.09)
	4.80 m	4H	H-3,3',4,4'	1565	375 (4.81)
	7.41 d, J=11, 2H		H-7,7'	1505	420 (4.39)
	7.78 d, J=11, 2H		H-8,8'		550 (3.96) (CH ₂ Cl ₂)

1.10.2 Reaktion weiterer Ferrocenyliminiumsalze mit Malodinitril

Die Salze **67**, **77**, **82** und **107** reagieren ebenfalls mit Malodinitril in Methylenchlorid unter Triethylaminzusatz. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man die tieffarbigten Push-pull-butadiene **129** (spektroskopische Daten siehe Tab. 33). Auch bei diesen Umsetzungen konnten keine C-6-Substitutionsprodukte isoliert werden.



- 67** R = OC₂H₅ R' = N(CH₃)₂
77 R = N(CH₃)₂ R' = N(CH₃)₂
82 R = H R' = N(CH₃)₂
107 R = SC₂H₅ R' = NHC₆H₅

- 129a** R = OC₂H₅
123a R = N(CH₃)₂
129b R = H
129c R = SC₂H₅

Durch Umsetzung des Pentadieniminiums Salzes **64** erhält man das Push-pull-hexatrien **130** (spektroskopische Daten siehe Tab. 33).

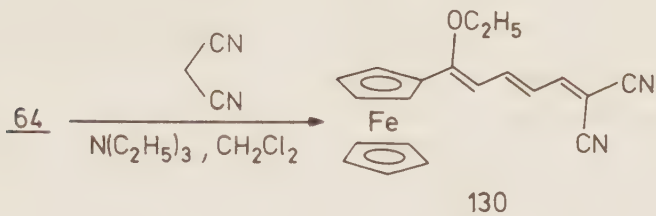


Tabelle 33: Spektroskopische Daten von **129a** bis **129c** und **130**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm], J [Hz]		IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) (CH_2Cl_2) (n-Hexan)	
129a	1.53 t	3H OCH_2CH_3	2220	256 (3.77)	238
	4.18 s	5H C_5H_5	1565	282 (3.77)	272
	4.20 q	2H OCH_2CH_3		360 (4.18)	346
	4.50 m	2H H-2,5		513 (3.25)	488
	4.60 m	2H H-3,4			
	5.95 d, $J=12$, 1H	H-7			
	8.00 d, $J=12$, 1H	H-8			
129b	4.15 s	5H C_5H_5	2222	280 (3.88)	278
	4.60 s	4H H-2 bis H-5	1597	379 (4.21)	362
	6.73 m	1H H-7	1559	567 (3.65)	540
	7.03 m	1H H-6			
	7.40 m	1H H-8			

Fortsetzung von Tabelle 33:

129c	1.42 t	3H	SCH ₂ CH ₃	2226	317 (3.57)
	3.00 q	2H	SCH ₂ CH ₃	2221	396 (4.46)
	4.22 s	5H	C ₅ H ₅	1560	558 (3.50)
	4.51 s	4H	H-2 bis H-5		
	6.38 d, J=12, 1H		H-7		
	7.70 d, J=12, 1H		H-8		
130	1.45 t	3H	OCH ₂ CH ₃	2217	279 (3.78)
	4.05 q	2H	OCH ₂ CH ₃	2209	428 (4.59)
	4.18 s	5H	C ₅ H ₅	1552	538 (3.97)
	4.43 m	2H	H-2,5	1507	
	4.58 m	2H	H-3,4		
	5.73-7.53 m	5H	H-7 bis H-10 ^{a)}		
a) genauere Zuordnung nicht möglich					

1.10.3 Diskussion der Spektrendaten der Push-pull-olefine

1.10.3.1 Elektronenspektren

Im Meßbereich (220 bis 800 nm) treten wie bei den Ferrocenylkationen vier Bandensysteme auf, von denen lediglich die beiden längstwelligen eine merkliche Substituentenabhängigkeit zeigen. Die π - π^* -Absorptionsbande des Butadiensystems liegt zwischen 360 und 420 nm, die "Ferrocenbande" zwischen 480 und 580 nm (siehe Tab. 34). Auch hier kann die Zuordnung der Bandensysteme durch Vergleich mit den Elektronenspektren strukturell ähnlicher Push-pull-butadiene gesichert werden (siehe Tab. 35). Die Verbindungen 133, 134 und 137 wurden durch Umsetzung der Salze 90, 94 und 86 mit Malodintril nach der unter 1.10.1 beschriebenen Methode hergestellt. Die Buta-

diene 131, 132, 135, 136 und 138 sind literaturbekannt.

Tabelle 34: Elektronenspektren von Push-Pull-Butadienen in Methylenchlorid und n-Hexan, $\lambda_{\max}$ [nm] ($\log \epsilon$)

Verb.	R	$\pi-\pi^*$ -Bande	"Ferrocenbande"
122a	Cl	377 (4.41) 365	582 (3.74) 555
129b	H	379 (4.21) 362	567 (3.65) 540
129c	SC ₂ H ₅	396 (4.46)	558 (3.50)
129a	OC ₂ H ₅	360 (4.18) 346	513 (3.25) 488
123a	N(CH ₃) ₂	418 (4.63) 403	488 (3.70) 480

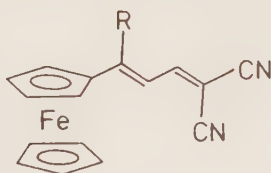
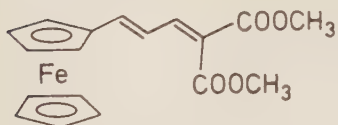
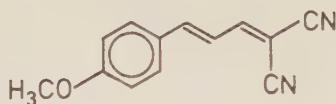


Tabelle 35: Elektronenspektren von Push-pull-butadienen

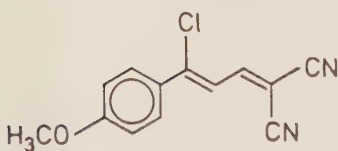
$\lambda_{\max}[\text{nm}]$ ($\log \epsilon$)



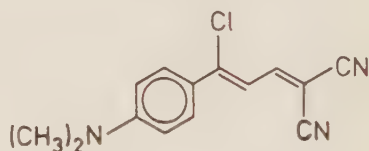
131⁹² 342 (4.38)
510 (3.60)
(CH₃OH)



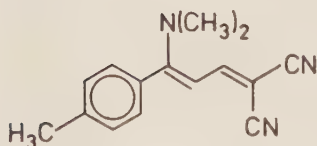
132^{114e} 390 (4.66)
(CH₂Cl₂)



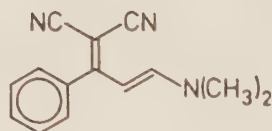
133 396 (4.53) 376
(CH₂Cl₂) (n-Hexan)



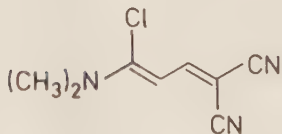
134 490 (4.54)
(CH₂Cl₂)



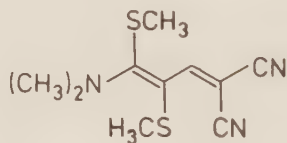
135^{114e} 407 (4.27)
(CH₂Cl₂)



136^{114c} 391 (4.66)
(CH₂Cl₂)

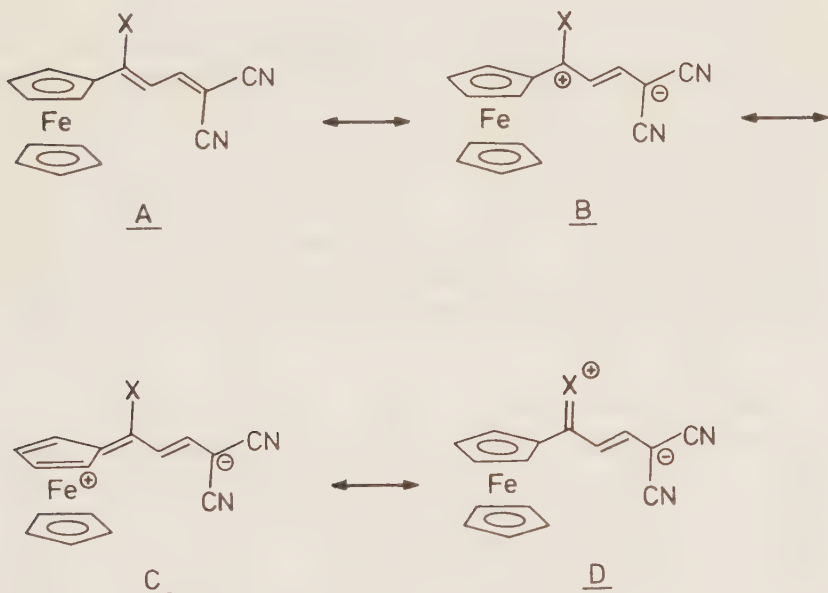


137 381 (4.71)
394 (4.70)
(CH₃CN)



138¹¹⁶ 420 (4.35)
(Cyclohexan)

Die in Tabelle 34 aufgeführten Butadiene zeigen die bei Merocyaninen häufig beobachtete positive Solvatochromie^{117a}. Die hypsochrome Verschiebung beim Übergang von Methylenchlorid zu n-Hexan ist in allen Fällen bei der "Ferrocenbande" stärker ausgeprägt als bei der $\pi-\pi^*$ -Bande. In polaren Lösungsmitteln sind die dipolaren Grenzstrukturen **B**, **C** und **D** begünstigt. Durch sie läßt sich auch die Abhängigkeit der Lage der Absorptionsbanden vom Substituenten X erklären^{117b}.

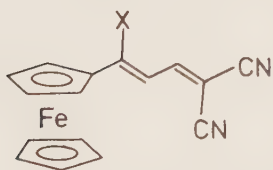
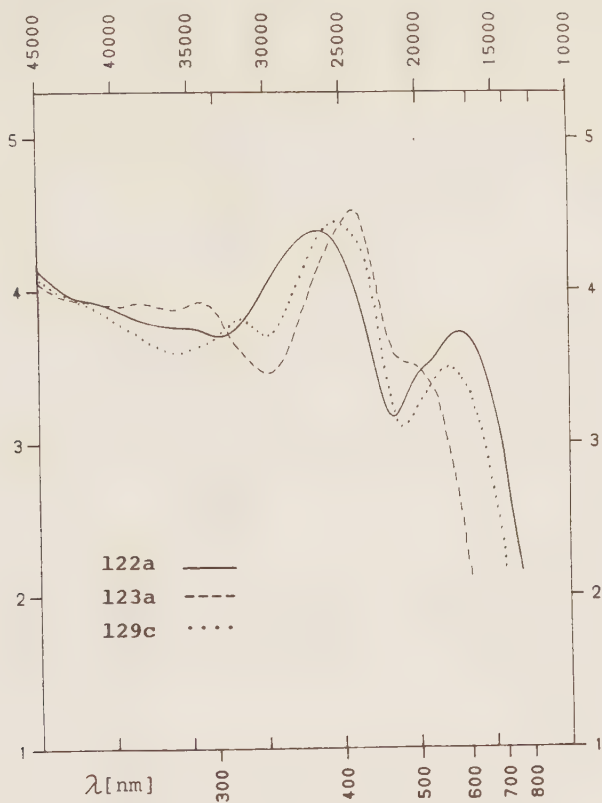


(betrifft die Verbindungen 122a bis 122e, 123a,b, 124 und 129)

Je größer der Donorcharakter von X ist, desto stärker wird das Butadiensystem polarisiert. Damit steigt auch der Anteil der dipolaren Grenzstrukturen am Grundzustand. Die π - π^* -Bande von **123a** ($X = N(CH_3)_2$) erreicht mit 418 nm erwartungsgemäß auch die langwelligste Absorption aller in Tabelle 34 aufgeführten Verbindungen. Die Lage der "Ferrocenbande" ergibt sich aus der Bedeutung der Grenzstruktur **C**. Bei schwachem Donorcharakter von X wird, wie in **C** angedeutet, die positive Ladung des Dipols hauptsächlich vom Ferrocenylrest getragen. Aus diesem Grund beobachtet man bei **122a** ($X = Cl$) die stärkste Rotverschiebung (582 nm). Dieser Wert stimmt in etwa mit der Wellenlänge der "Ferrocenbande" des Chlorpropeniminiumsalses **48b** (588 nm) überein. Mit steigendem Donorcharakter von X nimmt die Bedeutung von Grenzstruktur **D** zu. In **123a** ($X = N(CH_3)_2$) spielt Grenzstruktur **C** kaum noch eine Rolle. Deshalb besitzt **123a** von allen in Tabelle 34 angegebenen Butadienen die kurzwelligste "Ferrocenbande". Der Einfluß des Substituenten X wirkt sich also gegensätzlich auf die Lage der π - π^* - und "Ferrocenbande" aus. Ein Donorrest verschiebt die π - π^* -Bande bathochrom, die "Ferrocenbande" aber hypsochrom. Ein Akzeptorrest bewirkt das Gegenteil (siehe Abb. 4).

Wie HMO-Modellrechnungen¹¹⁸ zeigen, werden die Energiewerte für HOMO und LUMO des Butadiensystems mit zunehmender Donorstärke des Substituenten X kleiner. Der HOMO-LUMO-Abstand ändert sich dabei nur sehr wenig. Da das HOMO des zentralen Eisenatoms durch X kaum beeinflußt wird, vergrößert sich der HOMO-(Eisen)-LUMO-(Butadien)-Abstand mit steigender Donorstärke von X. Dadurch läßt sich zum einen die hypsochrome Verschiebung der "Ferrocenbande" von **123a** nach **122a** und zum anderen der sich stärker auf die "Ferrocenbande" als auf die π - π^* -Bande auswirkende Einfluß des Substituenten X erklären.

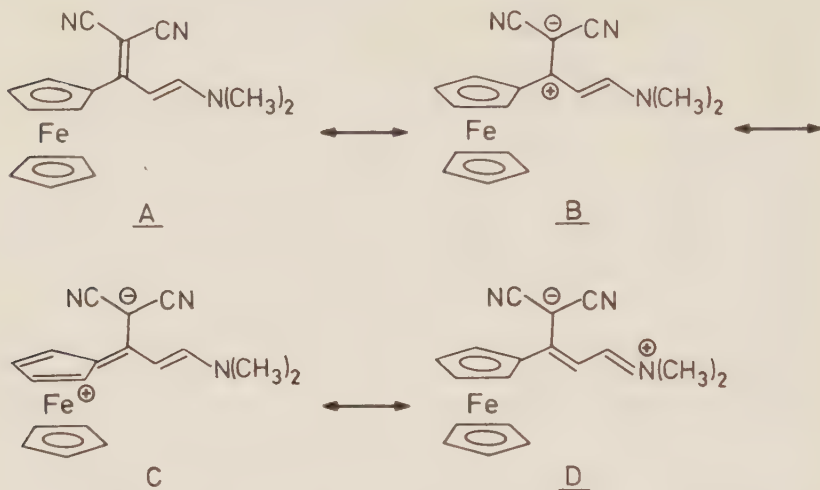
Abbildung 4: Elektronenspektren von 122a, 123a und 129c



- 122a X = Cl
 123a X = N(CH₃)₂
 129c X = SC₂H₅

Abbildung 5 zeigt einen Vergleich der Elektronenspektren von 123a mit dem isomeren Butadien 126. Der Einfluß der Position des Ferrocenylrestes auf die π - π^* -Bande in diesem System ist erwartungsgemäß gering. Die Lage der Bande ändert sich nicht,

die höhere Extinktion in **123a** deutet jedoch auf ein größeres Dipolmoment hin. Die "Ferrocenbande" in **126** ist gegenüber **123a** deutlich bathochrom verschoben. Der Ferrocenylrest in **126** ist



also stärker als in **123a** an der Dipolwirkung beteiligt, da die Dimethylaminogruppe nicht am gleichen Kohlenstoffatom gebunden ist. Grenzstruktur **C** besitzt also in **126** eine größere Bedeutung als in **123a**.

Die "Ferrocenbande" von **126** liegt im Bereich der einfachen Ferrocenylalkylidenmalodinitrile **125**, **139** und **140**.

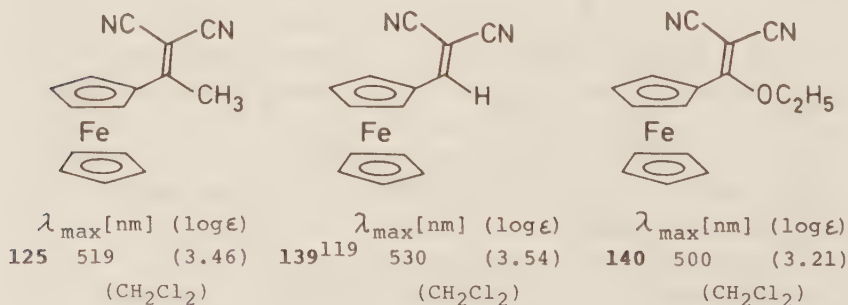
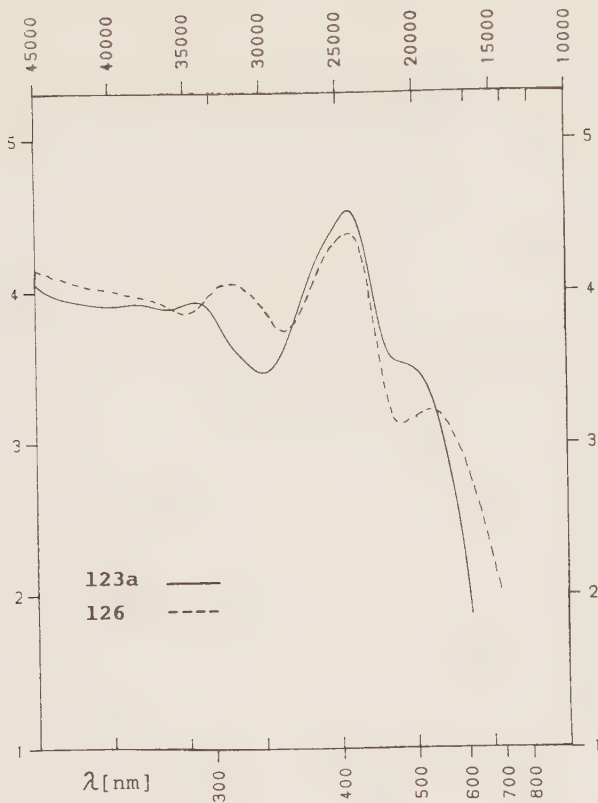


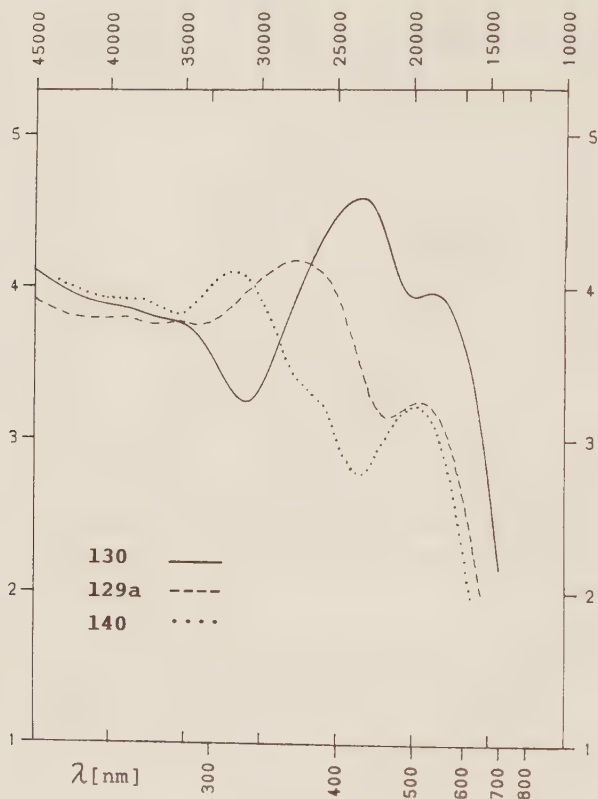
Abbildung 5: Elektronenspektren von 123a und 126



In Abbildung 6 ist die Auswirkung der Kettenverlängerung des Polyensystems auf die Elektronenspektren dargestellt. Wie bei den von Schlögl untersuchten einfachen Ferrocenylpolyenen⁹² steigt die Wellenlänge der π - π^* -Bande mit der Kettenlänge schnell an. Der Vinylensprung von etwa 60 nm ist hier aber

wesentlich größer und unterstreicht den Merocyanincharakter.

Abbildung 6: Elektronenspektren von 129a, 130 und 140

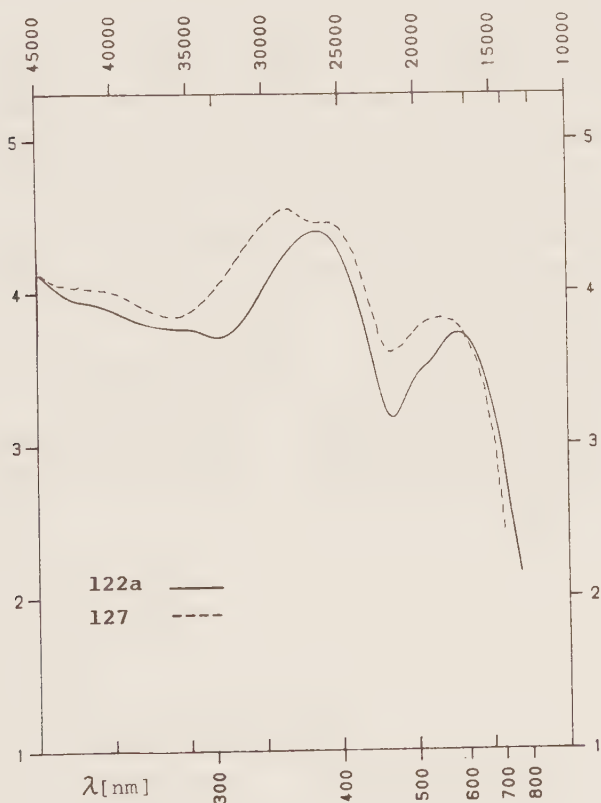


Die Wellenlänge der "Ferrocenbande" wächst nur geringfügig mit steigender Kettenlänge; lediglich die Intensität nimmt stark zu. In 130 hat die π - π^* -Bande die "Ferrocenbande" schon fast eingeholt.

Abbildung 7 verdeutlicht die Veränderung des Elektronenspek-

trums bei Einführung eines zweiten Butadienrestes (122a 127). Wie schon bei den Ferrocenylallylkationen unter 1.7.1 beschrieben, beobachtet man auch bei 127 eine hypsochrome Verschiebung der "Ferrocenbande" gegenüber der des monosubstituierten Butadiens 122a. Die π - π^* -Bande von 127 ist in zwei intensive Absorptionsmaxima aufgespalten. Das π - π^* -Maximum von 122a liegt etwa in der Mitte von beiden, besitzt aber eine geringere Intensität.

Abbildung 7: Elektronenspektren von 122a und 127



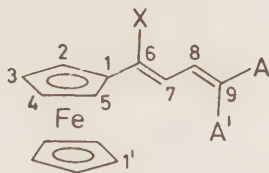
1.10.3.2 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren

Tabelle 36 gibt einen Überblick auf die ^1H -NMR-Daten der unter 1.10.1 bzw. 1.10.2 beschriebenen neuen Ferrocenylbutadiene. Insbesondere sollen die Auswirkungen diskutiert werden, die sich durch Variation der Akzeptorreste A und A' sowie des Substituenten X in 6-Stellung ergeben.

Die Verbindungen 122a, 122b und 122d unterscheiden sich lediglich in ihren Akzeptorsubstituenten A und A', deren Einfluß auf die chemische Verschiebung der Protonen des Ferrocenylrestes nicht wahrnehmbar ist. Wesentlich deutlicher sind die Auswirkungen auf die Signale der Protonen H-7 und H-8. Während die starken Akzeptorreste in 122a (CN, CN) und 122b (CN, COOCH₃) das Butadiensystem deutlich polarisieren und die Protonensignale von H-7 und H-8 deutlich voneinander verschieden sind, ist der Abstand dieser Signale in 122d wesentlich kleiner. Der Grund dafür ist die geringere Akzeptorwirkung des Tetrachlorcyclopentadienrestes in 122d. Die Kopplungskonstanten von H-7 und H-8 liegen zwischen 11 und 12 Hz, was auf eine trans-Anordnung der Butadiene hindeutet¹²⁰.

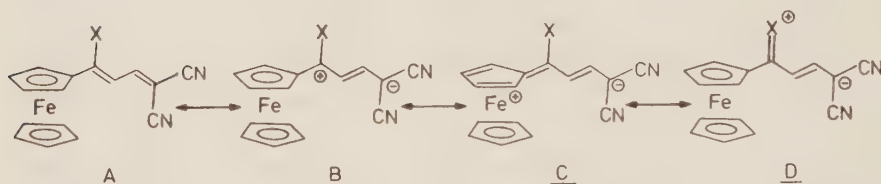
Die Verbindungen 122a, 123a, 124, 129a, 129b und 129c unterscheiden sich bei gleichbleibenden Akzeptorresten (A, A' = CN, CN) in ihren Substituenten X in α -Stellung zum Ferrocenylrest. Diese Substituenten beeinflussen maßgeblich die Polarität des Butadiensystems.

Tabelle 36: ^1H -NMR-Daten von Push-pull-butadienen in CDCl_3 ,
 δ [ppm]



Verb.	X	A, A'	H-1'	H-2 bis H-5	H-7	H-8
122a	Cl	CN, CN	4.25	4.70 4.83	6.85	7.83
122b	Cl	CN, COOCH_3	4.33	4.55 4.73	6.85	8.22
122d	Cl		4.23	4.58 4.78	7.45	7.85
123a	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CN, CN	4.20	4.35 4.50	5.68	8.87
124		CN, CN	4.23	4.43	5.63	8.97
129a	OC_2H_5	CN, CN	4.18	4.50 4.60	5.95	8.00
129b	H	CN, CN	4.15	4.60	6.73	7.40
129c	SC_2H_5	CN, CN	4.22	4.51	6.38	7.70

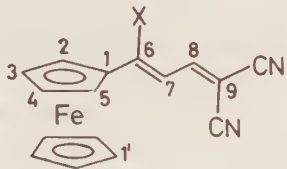
Auch die Variation des Substituenten X hat keinen Einfluß auf die chemische Verschiebung der Protonen am unsubstituierten Cyclopentadienylring des Ferrocenylrestes. Die Signale der Protonen H-2 bis H-5 sind dagegen verglichen mit denen von Verbindung **129b** (X = H) bei Donorsubstitution (X = NR₂, **123a**, **124**) hochfeldverschoben und bei Akzeptorsubstitution (X = Cl, **122a**) tieffeldverschoben. Das bestätigt die unter 1.10.3.1



diskutierte Bedeutung der Grenzstrukturen C und D. Mit steigender Donorwirkung von X wird das Signal von H-7 hochfeldverschoben. So erscheint diese Protonenresonanz in **122a** (X = Cl) bei 6.85 ppm und in **124** (X = Pyrrolidyl) bei 5.63 ppm. Analog dazu wird das Signal von H-8 tieffeldverschoben, sodaß in **124** die größte Differenz der chemischen Verschiebungen von H-7 und H-8 auftritt.

Tabelle 37 zeigt einen Vergleich der ¹³C-NMR-Daten von **122a** und **123a**. In beiden Verbindungen beweisen die stark alternierenden ¹³C-chemischen Verschiebungen entlang der Butadienkette eine entsprechende Alternierung der π -Ladungsdichten¹²¹. Sie werden durch die Donor- und Akzeptorsubstituenten an C-6 und C-9 induziert und dies macht den Merocyanincharakter der Verbindungen deutlich¹²².

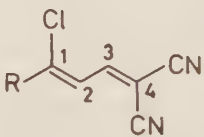
Tabelle 37: ^{13}C -NMR-Spektren von **122a** und **123a** in CDCl_3 ,
 δ [ppm]

					
Verb.	X	C-6	C-7	C-8	C-9
122a	Cl	154.99	115.01	153.96	79.72 ^{a)}
123a	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	166.71	100.08	157.20	60.15
		CN	C-1'	C-1	C-2 bis C-5 ^{b)}
122a	Cl	112.58, 114.46	69.70	80.11 ^{a)}	71.33, 73.66
123a	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	116.01, 118.52	70.06	75.03	70.88, 72.69
a) Zuordnung nicht gesichert					
b) genaue Zuordnung nicht möglich					

Besonders deutlich wird der Dipolcharakter beider Verbindungen beim Vergleich der chemischen Verschiebungen von C-6 und C-9. Die Differenz der beiden ^{13}C -NMR-Signale ist erwartungsgemäß in **123a** größer als in **122a**, denn die Dimethylaminogruppe an C-6 bewirkt eine verstärkte Polarisierung entsprechend Grenzstruktur **B** (siehe S. 89). Dementsprechend sind die Signale der Nitrilkohlenstoffatome in **123a** gegenüber **122a** deutlich tiefelfeldverschoben. C-1 in **122a** absorbiert bei tieferem Feld als in **123a**. Die gleichen Verhältnisse findet man bei den Signalen C-2 bis C-5. In **122a** trägt also der Ferrocenylrest erwartungsgemäß wesentlich stärker zur Polarisierung bei als in **123a**.

Anhand der NMR-Daten der in Tabelle 38 aufgeführten Butadiene lässt sich die Donorstärke des Ferrocenylrestes im Vergleich zu anderen Donorsubstituenten abschätzen. Die chemischen Verschiebungen von C-2, C-4 und den Nitrilkohlenstoffatome geben die Abstufungen besonders deutlich wieder. Die Signale von C-2 und C-4 werden mit steigender Donorstärke von R hochfeldverschoben, die Signale der Nitrilkohlenstoffe hingegen tieffeldverschoben. Die Daten in Tabelle 38 bestätigen die in 1.7.2 diskutierte Reihenfolge der Donorstärke: $N(CH_3)_2 \gg p-N(CH_3)_2-C_6H_4 \geq C_5H_5-Fe-C_5H_4 > p-CH_3O-C_6H_4$.

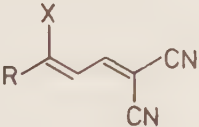
Tabelle 38: 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten von 122a, 133, 134 und 137 in $CDCl_3$, δ [ppm]

								
Verb.	R	H-2	H-3	C-1	C-2	C-3	C-4	CN
137	$N(CH_3)_2$	5.65	7.60	153.69	95.02	157.05	65.73	114.83 116.76
134	$(CH_3)_2N$ - 	7.09	7.95	153.23	114.04	155.11	79.08	112.77 114.58
122a	Fc	6.85	7.83	154.99	115.01	153.96	79.72	112.58 114.46
133	H_3CO - 	7.10	7.95	163.41	117.28	154.87	83.45	111.86 113.61

1.10.3.3 IR-Spektren

Die in Tabelle 39 aufgeführten Verbindungen besitzen eine oder mehrere intensive Banden zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} , die den C=C-Valenzschwingungen des Butadiengerüsts zuzuordnen sind. Lage und Form der Absorptionsbanden der Cyangruppen geben Aufschluß über die dort vorhandene Ladungsdichte¹²³. Bei unpolaren Dicyanmethylengruppen findet man eine starke Cyan-Bande, bei negativ polarisierten dagegen zwei tieferliegende Cyan-Banden. Lage und Ausmaß der Aufspaltung sind also abhängig von den im Molekül vorhandenen Donorresten. Dieser Effekt wurde eingehend bei cyansubstituierten p-Chinodimethanen diskutiert¹²³.

Tabelle 39: IR-Spektren von Push-pull-butadienen, ν [cm^{-1}]

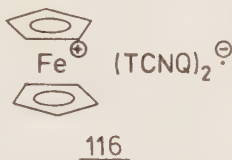
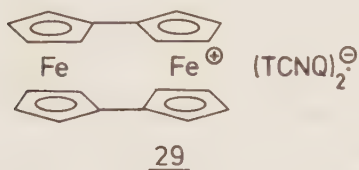
									
Verb.	122a	123a	124	129a	129b	129c	133	134	137
X	Cl	N(CH ₃) ₂		OC ₂ H ₅	H	SC ₂ H ₅	Cl	Cl	Cl
R	Fc	Fc	Fc	Fc	Fc	Fc			N(CH ₃) ₂
C≡N	2224	2201 2181, S	2200 2180, S	2220	2222	2226 2221	2227	2221	2210 2199, S
C=C	1580	1560 1545	1560 1510	1565	1597 1559	1560	1608 1561 1505	1611 1552 1518	1565

122a, 129a, 129b, 133 und 134 weisen nur eine intensive Cyanbande auf, deren Lage mit der Donorstärke der Substituenten R und X korreliert werden kann. So erreicht die Cyanbande in 133 die höchste Wellenzahl (2227 cm^{-1}) und bei 129a die niedrigste (2220 cm^{-1}). In 123a, 124, 129c und 137 kommt es zur Aufspaltung in zwei Banden. Sie ist erwartungsgemäß bei 123a und 124 aufgrund der starken Donorsubstituenten R und X am größten (ca. 20 cm^{-1}).

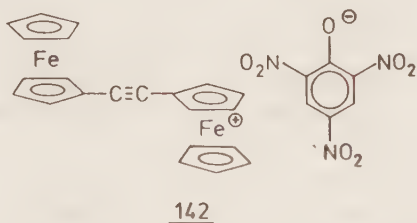
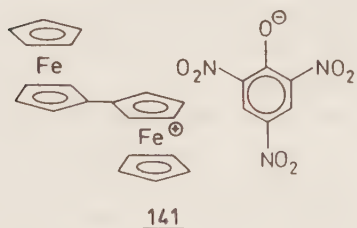
2 Wege zu einem neuen Tetrathiafulvalen

2.1 Allgemeines

Wie in der Einleitung erwähnt, hat die Erforschung des Gebiets der organischen Metalle in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung mit sich gebracht. Insbesondere Komplexe des Tetrathiafulvalens (17) und seiner zahlreich synthetisierten Derivate wurden aufgrund der teilweise hohen elektrischen Leitfähigkeiten intensiv untersucht. Da auch die Ferrocenderivate



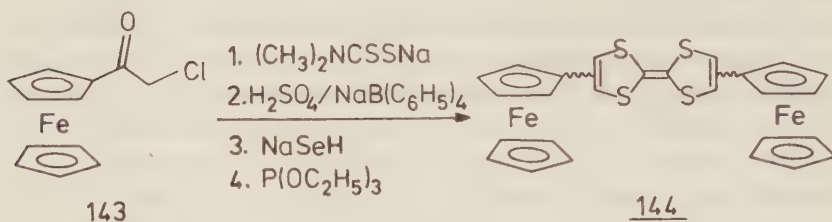
29 und 116 metallische Leitfähigkeit aufweisen, sollten ferrocenylsubstituierte Tetrathiafulvalene hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften interessante Verbindungen sein. Eine weitere im Hinblick auf Ladungstransport bemerkenswerte Eigenschaft ist der bei den sogenannten "Mixed-Valence"-Verbindungen 29, 141 und 142 nachgewiesene schnelle Elektronenaustausch



zwischen Fe^{II} und Fe^{III} , der im Elektronenspektrum charakteristische Absorptionen im Bereich von 1500 nm verursacht^{124,125}.

Ueno¹²⁶ gelang 1980 ausgehend von Chloracetylferrocen 143¹²⁷

in vier Stufen die Synthese des Bis-ferrocenyl-tetrathiafulvalens **144** in etwa 10% Ausbeute. Durch Umsetzung von **144** mit

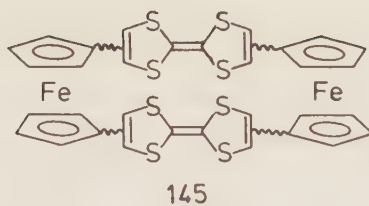


TCNQ und DDQ erhielt er stabile 1:1-Komplexe. Der DDQ-Komplex besitzt eine elektrische Leitfähigkeit von $1.17 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$.

Nach den neuesten Erkenntnissen sind die folgenden Grundvoraussetzungen nötig, um hochleitfähige Charge-Transfer-Komplexe zu erhalten¹²⁸:

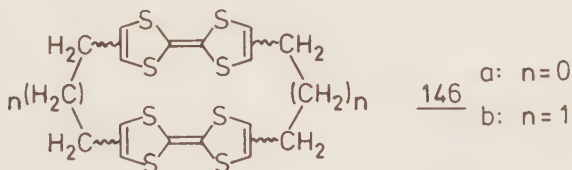
- Donor- und Akzeptormoleküle müssen in getrennten Stapeln kristallisieren.
- Der Ladungsübergang vom Donor zum Akzeptor muß unvollständig sein.
- Die Moleküle sollen planar sein und delokalisierte π -MO's besitzen, damit Delokalisierung der π -Elektronen entlang der Stapelachse möglich ist.
- Donor- und Akzeptormoleküle sollen vergleichbare Größe haben.

In **144** erschweren die voluminösen Ferrocenylreste aus sterischen Gründen die ideale Stapelung der Donormoleküle im Vergleich zum unsubstituierten TTF (**17**), wodurch die Leitfähigkeit der CT-Komplexe absinkt. Deshalb sollte es von Vorteil sein, zwischen die unsubstituierten Cyclopentadienylringe in **144** ein zweites TTF-Molekül einzubauen. In einer Verbindung



wie **145** ist die ideale Stapelung der TTF-Moleküle durch σ -Bindungen fixiert. Der Abstand zwischen den beiden Cyclopentadienylringen in Ferrocen (**1**) beträgt $3.32 \pm 0.06 \text{ \AA}$ ¹²⁹. Er ist also nur etwas kleiner als derjenige zwischen den TTF-Molekülen in den Donorstapeln des TTF-TCNQ-Komplexes (**18**) ($3.74 \text{ \AA}$)¹²⁸ und sollte dadurch intensive Wechselwirkungen der π -Orbitale ermöglichen.

Die einzig bekannten Verbindungen, in denen die Stapelung von zwei TTF-Einheiten durch den Molekülbau erzwungen ist, sind die von Staab¹³⁰ synthetisierten Cyclophane **146a** und **b**. Die entstandenen Isomeren konnten nicht vollständig voneinander

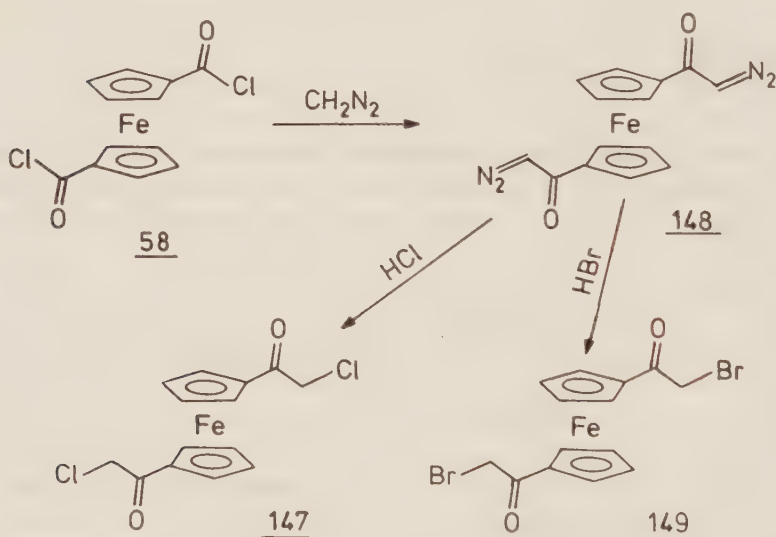


getrennt werden. Röntgenstrukturanalysen dieser Cyclophane zeigten, daß die TTF-Einheiten nicht mehr vollständig planar sind. Das könnte ein Grund für die gegenüber **18** geringere Leitfähigkeit (ca. 10^{-3} S/cm) der TCNQ-Komplexe von **146a** und **b** sein.

Da ein derartiges Abknicken der TTF-Einheiten beim Zielmolekül
145 aus sterischen Gründen nicht zu erwarten ist, sollten
höhere Leitfähigkeiten als in den TCNQ-Komplexen von 146a und
b möglich sein.

2.2 Synthese von 1,1'-Bis-chloracetyl-ferrocen (147)

In den letzten zehn Jahren wurden mehrere Synthesen von Tetra-thiafulvalenen ausgearbeitet¹³¹, die je nach Art der Substituenten variiert werden. Zur Herstellung von **145** sollte die bei **144** angewandte Methode¹²⁶ geeignet sein. Die dafür benötigte Ausgangsverbindung, 1,1'-Bis-chloracetyl-ferrocen (**147**), ist in der Literatur bisher allerdings nicht beschrieben; durch Friedel-Crafts-Acylierung von **1** ist sie nicht herstellbar¹³². Eigene Versuche der Halogenierung von 1,1'-Diacetylferrocen (**38**) führten zu komplexen Gemischen. Erfolgreich war dagegen

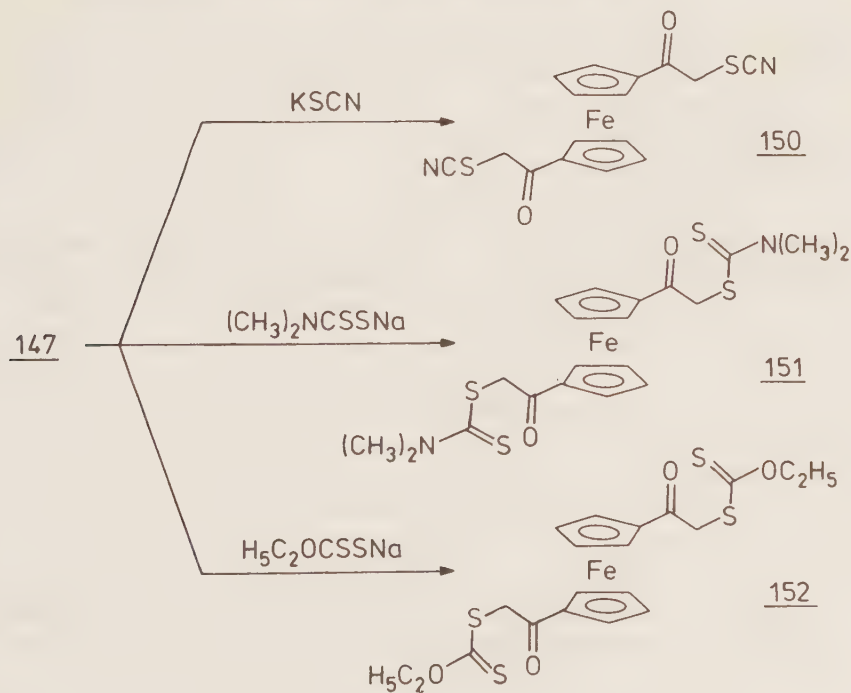


die Umwandlung von Diazoketonen in α -Halogenketone¹³³ (Arndt-Eistert-Methode). Das bei der Umsetzung von Ferrocen-1,1'-bis-carbonsäurechlorid **58** mit Diazomethan in Ether entstandene, nicht isolierte, Bis-diazoketon **148** reagiert mit Chlorwasserstoff in guter Ausbeute zu **147** (spektroskopische Daten siehe Tab. 40). Das analoge Bis- α -Bromketon **149** wird in wesentlich schlechterer Ausbeute gebildet.

Tabelle 40: Spektroskopische Daten von **147** und **149**

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
147	4.24 m 4H CH_2Cl 4.54 m 4H H-3,4,3',4' 4.79 m 4H H-2,5,2',5'	1689	264 (4.20) 332 (3.23) 471 (2.80)
149	4.08 s 4H CH_2Br 4.60 m 4H H-3,4,3',4' 4.85 m 4H H-2,5,2',5'	1676	272 (4.18) 350 (3.25) 468 (2.77)

2.3 Reaktion von 147 mit Schwefelnucleophilen



Der nächste Schritt zur Synthese des TTF-Gerüsts besteht in der Herstellung von β -Keto-dithiocarbonaten¹³¹. **147** reagiert mit einem Überschuß verschiedener Schwefelnucleophile in siedendem Ethanol/Aceton-Gemisch in guter Ausbeute zu den kristallinen 1,1'-Bis-substitutionsprodukten **150**, **151** und **152** (spektroskopische Daten siehe Tab. 41).

Tabelle 41: Spektroskopische Daten von **150**, **151** und **152**

Verb.	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]			IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₂ Cl ₂) $\lambda_{\max}$ [nm] (log ϵ)
150	4.17 m	4H	CH ₂ SCN	2155	265 (4.05)
	4.65 m	4H	H-3,4,3',4'	1657	336 (3.22)
	4.85 m	4H	H-2,5,2',5'		381, s (2.94)
					480 (2.73)
151	1.40 t	6H	OCH ₂ CH ₃	2937	277 (4.02)
	4.33 s	4H	COCH ₂ S	1685	334 (3.33)
	4.63 m	4H	H-3,4,3',4'		472 (2.83)
	4.65 q	4H	OCH ₂ CH ₃		
	4.88 m	4H	H-2,5,2',5'		
152	3.45 s	3H	NCH ₃	1683	270 (4.48)
	3.53 s	3H	NCH ₃	1505	335 (3.36)
	4.60 m	4H	H-3,4,3',4'		471 (2.84)
	4.63 s	4H	COCH ₂ N		
	4.95 m	4H	H-2,5,2',5'		

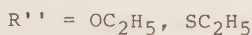
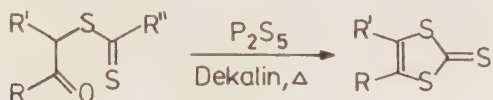
2.4 Synthese von Ferrocen-1,1'-bis-1,3-dithioliumsalzen

2.4.1 Ringschlußreaktion von **151**

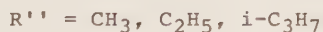
In der Literatur werden zur Herstellung von 1,3-Dithiolen aus

β -Keto-dithiocarbonaten drei verschiedene Methoden beschrieben:

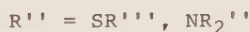
- a) Reaktion von β -Keto-O-alkyl-dithiocarbonaten mit Phosphor-pentasulfid unter Bildung von 1,3-Dithiol-2-thionen¹³⁴.



- b) Reaktion von β -Keto-O-alkyl-dithiocarbonaten mit starken Säuren unter Bildung von 1,3-Dithiol-2-onen¹³⁵.

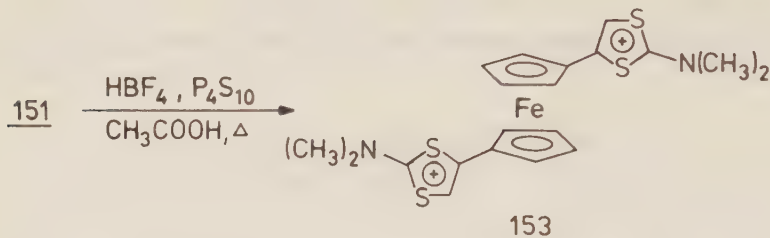


- c) Reaktion von β -Keto-S-alkyl-trithiocarbonaten bzw. β -Keto-N,N-dialkyl-dithiocarbamaten mit starken Säuren unter Bildung von 1,3-Dithioliumsalzen^{134,136}.



Nach einigen erfolglosen Cyclisierungsversuchen erwies sich eine spezielle Variante¹³⁷ von Methode c) als gut geeignet. So

reagiert **151** in siedendem Eisessig unter Zusatz von Tetraphosphordekasulfid und 50 proz. wässriger Tetrafluoroborsäure in



82% Ausbeute zum 2-Amino-1,3-dithioliumsalz **153** (spektroskopische Daten siehe Tab. 42).

Tabelle 42: Spektroskopische Daten von **153**

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm]
3.54 s 6H NCH_3	1596	226
3.60 s 6H NCH_3	1552	309
4.50 m 4H H-2,5,2',5'	1083	360, s
4.70 m 4H H-3,4,3',4'		460
7.91 s 2H H-7,7'		

1,3-Dithioliumsalze besitzen 6π -Elektronen und sind somit gemäß der Hückel-Regel zu den Aromaten zu rechnen. Deshalb sind die Signale der H-7,7'-Kerne stark entschirmt. Die Dimethylaminogruppe ist an der Stabilisierung der positiven Ladung beteiligt, was durch die Tieffeldverschiebung ihrer Protonensignale zum Ausdruck kommt. Da die "Ferrocenbande" (460 nm) im Elektronenspektrum in einem Bereich erscheint, der bei neutralen Ferrocenderivaten üblich ist, trägt der Ferrocenylrest

nicht zur Stabilisierung der positiven Ladung bei.

2.4.2 Reaktion von 153 mit Nucleophilen

1,3-Dithioliumsalze reagieren mit Nucleophilen in 2-Stellung¹³⁸. Die Umsetzung von 153 mit Malodinitril und Triethylamin bzw. mit Schwefelwasserstoff in Pyridin führt in guten Ausbeuten zu den Substitutionsprodukten 154 und 155 (spektroskopische Daten siehe Tab. 43). Das 1,3-Dithiol-2-thion 155 ist eine potentielle Vorstufe des Zielmoleküls 145.

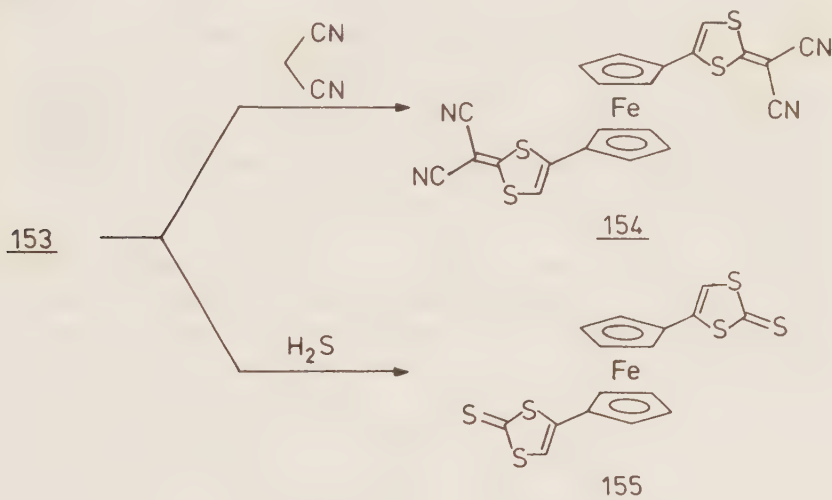


Tabelle 43: Spektroskopische Daten von 154 und 155

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)
<u>154</u>	4.50 m 4H H-3,4,3',4' 4.85 m 4H H-2,5,2',5' 7.42 s 2H H-7,7'	2208	364 402, S (Aceton)

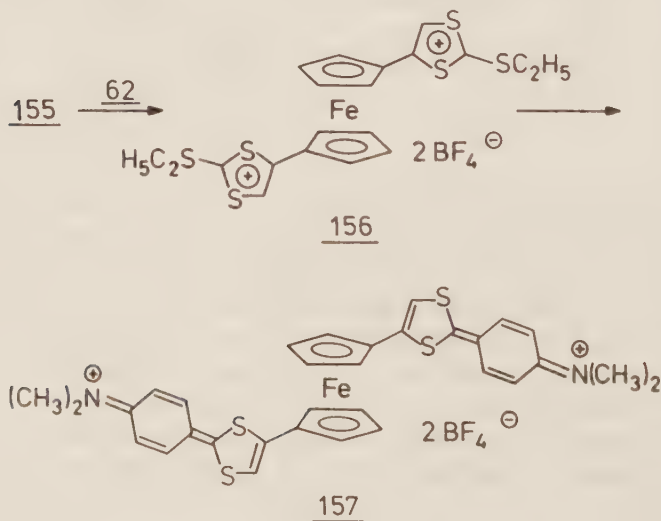
Fortsetzung von Tabelle 43:

155	4.45 m	4H	H-3,4,3',4'	1067	227	(4.24)
	4.70 m	4H	H-2,5,2',5'	1053	257	(3.90)
	7.44 s	2H	H-7,7'		325	(3.70)
					365	(4.06)
					400	(3.80)
						(CH ₃ CN)

2.4.3 Synthese der 1,3-Dithioliumsalze 156 und 157

1,3-Dithiol-2-thione lassen sich leicht am Schwefel alkylieren, wodurch 2-Alkylthio-1,3-dithioliumsalze entstehen¹³⁸, die große Bedeutung bei der Synthese von Farbstoffen¹³⁹, Fulvalenen¹⁴⁰ und Chinonmethiden¹⁴¹ haben.

155 wird von 62 in Methylenchlorid quantitativ zum tiefroten Bis-2-ethylthio-1,3-dithioliumsalz 156 alkyliert (spektroskopische Daten siehe Tab. 44), das in Eisessig/Pyridin in guter



Ausbeute mit zwei Äquivalenten N,N-Dimethylanilin - analog zu einer von Campaigne¹⁴² beschriebenen Umsetzung - zum tieffarbigem Disubstitutionsprodukt **157** (spektroskopische Daten siehe Tab. 44) reagiert.

Tabelle 44: Spektroskopische Daten von **156** und **157**

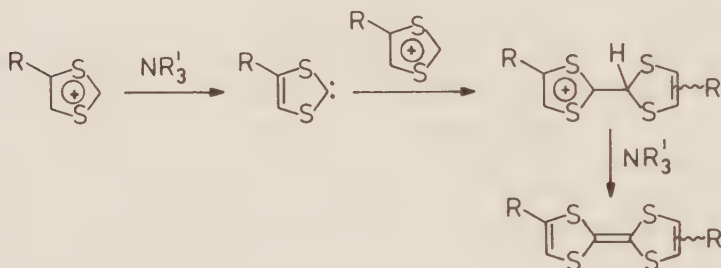
Verb.	¹ H-NMR δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS λ _{max} [nm] (log ε)
156	1.62 t 6H SCH ₂ CH ₃	1527	231 (4.39)
	3.67 q 4H SCH ₂ CH ₃	1084	302 (4.09)
	4.63 m 4H H-2,5,2',5'		373 (4.11)
	4.89 m 4H H-3,4,3',4'		515, s (3.32)
	8.20 s 2H H-7,7' (CDCl ₃ /CD ₃ CN)		(CH ₂ Cl ₂)
157	3.18 s 12H NCH ₃	1604	244 (4.60)
	4.62 m 4H H-2,5,2',5'	1084	278 (4.39)
	4.82 m 4H H-3,4,3',4'		350 (4.22)
	6.82 m 4H C ₆ H ₄		500 (4.87)
	7.45 m 4H C ₆ H ₄		560, s (4.55)
	7.55 s 2H H-7,7' (CD ₃ CN)		(CH ₂ Cl ₂)

In **156** und **157** sind die Signale von H-7,7', wie bei **153** diskutiert, stark tieffeldverschoben. Die "Ferrocenbande" im Elektronenspektrum von **156** ist im Gegensatz zu der von **153** deutlich zu längeren Wellenlängen verschoben. Aufgrund des schwächeren Donorcharakters der Ethylthiogruppe ist hier der Ferrocenylrest merklich an der Stabilisierung der positiven Ladungen beteiligt. Ein weiterer Hinweis darauf sind die, verglichen mit denen von **153**, zu tieferem Feld verschobenen ¹H-NMR-Signale der Ferrocenylprotonen. Der gleiche Effekt ist bei

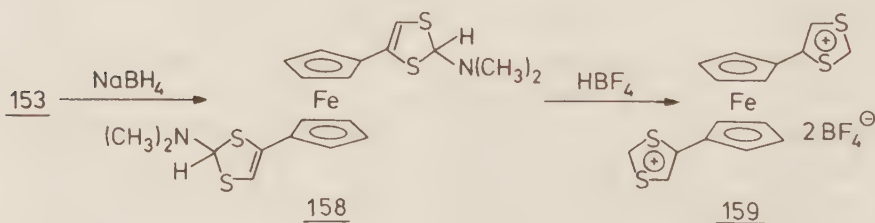
157 zu beobachten.

2.4.4 Synthese des 1,3-Dithioliumsalzes 159

Die beste Methode zur Herstellung von TTF (17) und vieler seiner Derivate besteht in der Reaktion von in 2-Stellung unsubstituierten 1,3-Dithioliumsalzen mit sterisch gehinderten Basen¹³¹.



Nach Reduktion von 153 mit Natriumborhydrid im Überschuß in Methanol entsteht 158, das in Acetanhydrid mit Tetrafluorbor-säure zum Bis-1,3-dithioliumsalz 159 (spektroskopische Daten siehe Tab. 45) reagiert. Die Ausbeute an 159 liegt bei nur



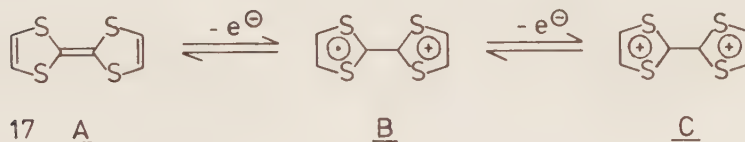
15 - 20% und läßt sich auch durch Verwendung von 156 als Edukt nicht steigern.

Tabelle 45: Spektroskopische Daten von **159**

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]		IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)	
4.68 m	4H H-2,5,2',5'	1653	310	(4.02)
5.00 m	4H H-3,4,3',4'	1084	508	(3.55)
8.70 s	2H H-7,7'			
10.83 s	2H H-8,8'			

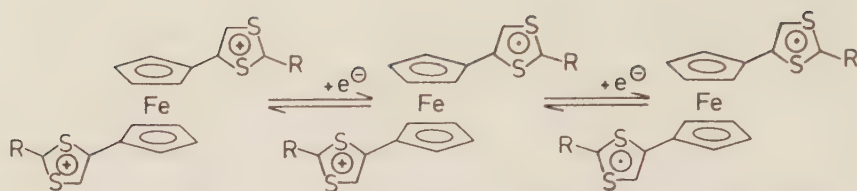
2.5 Elektrochemische Untersuchungen

Wie in der Einleitung erwähnt, ist das Tetrathiafulvalen (**17**) ein System, bei dem drei verschiedene Oxidationsstufen nachgewiesen und die entsprechenden Verbindungen isoliert werden können.



Der Dithiolrest ist in der Lage, sowohl ein Radikal als auch eine positive Ladung (Ausbildung der aromatischen 6π -Elektronen-Struktur) zu stabilisieren.

Die in 2.4 synthetisierten Ferrocen-1,1'-bis-dithioliumsalze **153**, **156**, **157** und **159** besitzen zwei Dithioliumreste, die durch den Ferrocenylrest getrennt sind; d.h. diese Verbindungen sind formal vergleichbar mit dem TTF-Dikation **17C**. Durch Einelektronenreduktion sollten Radikalkationen entstehen, die mit der Oxidationsstufe **17B** vergleichbar sind.



153: R = N(CH₃)₂

156: R = SC₂H₅

157: R = p-C₆H₄-N(CH₃)₂

159: R = H

Wie aus Abbildung 8 ersichtlich ist, zeigt das cyclische Voltammogramm von **156** zwei irreversible Übergänge bei ca. -0.36 V und bei ca. +0.51 V. **153** und **159** weisen ebenfalls zwei irreversible Übergänge auf (siehe Tab. 46), die aber weit schwächer ausgeprägt sind. Das Cyclovoltammogramm von **157** dagegen läßt keinerlei Übergänge erkennen.

Abbildung 8: Cyclovoltammogramm von **156**

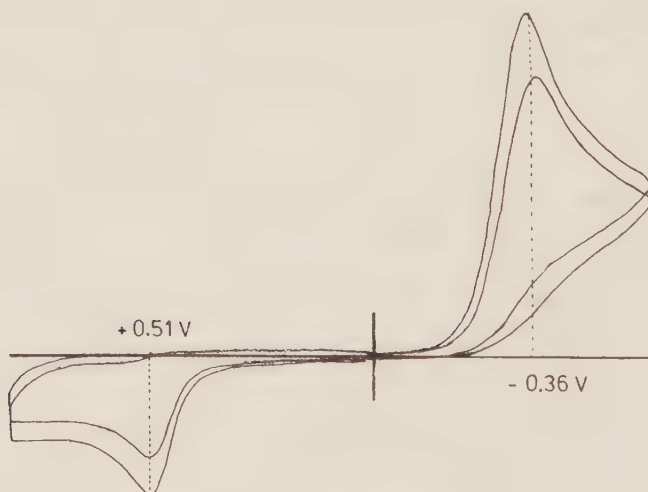
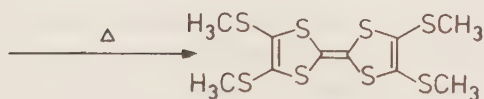
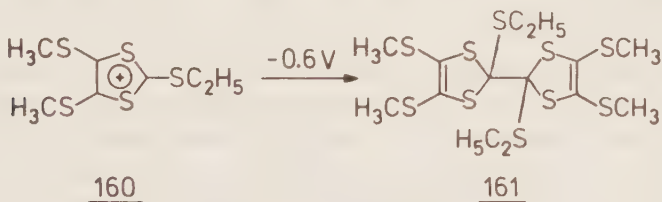


Tabelle 46: Elektrochemische Daten von 153, 156, 159 und 17

Verb.	Übergänge [V]	
153	-1.11	+0.54
156	-0.36	+0.51
159	-0.44	+0.51
17	+0.37, +0.74	

Die untersuchten Dikationsalze werden vermutlich zu Radikalkationen oder Diradikalen reduziert, die dann in schnellen Folgereaktionen dimerisieren oder polymerisieren. Der bei allen drei Verbindungen beobachtete irreversible Oxidationsübergang (bei etwa +0.5 V) tritt nur dann auf, wenn zuvor die Kurve im Reduktionsbereich durchlaufen wurde. Somit handelt es sich dabei um eine Oxidation der dimeren bzw. polymeren Folgeprodukte. Ein Beispiel für die Dimerisierung von Dithiolradikalen

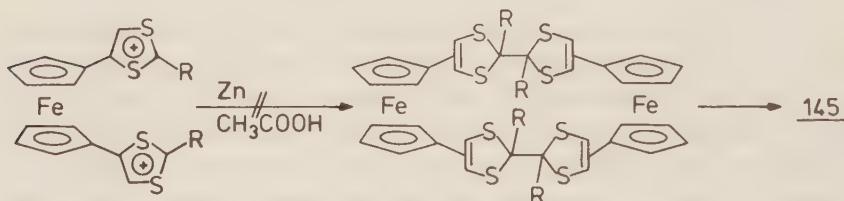


162

ist die elektrochemische Synthese des Tetramethylthiotetra-thiafulvalens 162¹⁴³.

2.6 Versuche zur Synthese von 145

Aufgrund der in 2.5 beobachteten elektrochemischen Reduktion der Dikationen **156** und **159** sollte man erwarten, daß die präparative Durchführung mit einem geeigneten Reduktionsmittel einen Syntheseweg zu **145** ermöglicht. Wudl¹⁴⁴ und Fanghänel¹⁴⁵ verwendeten bei der Synthese verschiedener Tetrathiafulvalene mit Erfolg Zink (-0.76 V) als Reduktionsmittel. Nach Durchführung der Reaktion unter analogen Bedingungen isoliert man so-



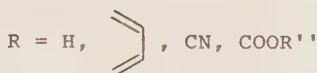
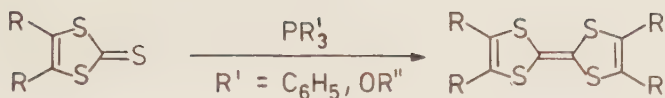
156 R = SC₂H₅

159 R = H

163

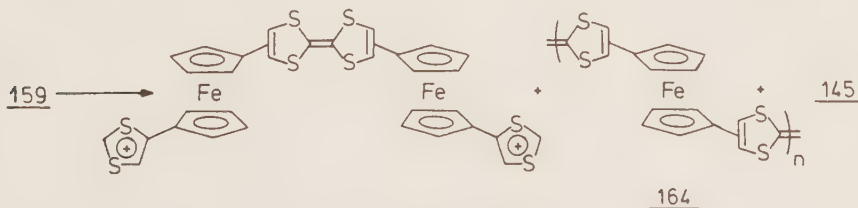
wohl bei **156** als auch bei **159** jeweils dunkelbraune, schwerlösliche Niederschläge, deren IR-Spektren noch Tetrafluoroborat-Schwingungen aufweisen. Auch bei Verwendung eines großen Überschusses an Zink und durch Variation der Bedingungen war die Reaktion nie vollständig abgelaufen. Zudem konnte das Produkt nicht gereinigt werden.

Eine weitere chancenreiche Ausgangsverbindung stellt **155** dar. Die Abspaltung von Schwefel aus 1,3-Dithiol-2-thionen mittels trivalenten organischer Phosphorverbindungen ist eine der am häufigsten verwendeten Synthesemethoden von Tetrathiafulvalenen¹³¹.



In siedendem Toluol bzw. Xylol tritt in Gegenwart von Triphenylphosphin bzw. Triethylphosphit keine Reaktion mit **155** ein. In allen Fällen kann **155** nahezu quantitativ zurückgewonnen werden, was vermutlich mit seiner Schwerlöslichkeit zusammenhängt. In siedendem Triethylphosphit tritt nach einiger Zeit Zersetzung ein.

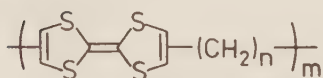
Wie in 2.4.4 erwähnt, sollte das 1,3-Dithioliumsalz **159** eine weitere potentielle Ausgangsverbindung zur Synthese von **145** darstellen. Tropft man zu einer Lösung von **159** in Acetonitril überschüssige Base (Triethylamin oder Hünig-Base), so bildet sich nach einiger Zeit ein amorphes Pulver, das sich als unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln erwies. Möglicherweise handelt es sich um ein Gemisch von **145**, polymerem Material und salzartigen Zwischenprodukten, da das IR-Spektrum noch schwache Tetrafluoroborat-Schwingungen zeigt und das Produkt zudem schwach hygroskopisch ist. Diese Vermutung wird durch die elementaranalytischen Daten (siehe Experimenteller Teil) bestätigt.



Eine weitere Reinigung des Materials mit dem Ziel, **145** zu isolieren, gelang jedoch nicht. Führt man die Reaktion in anderen Lösungsmitteln wie z.B. DMF oder HMPT durch, erhält man nur Zersetzungsprodukte.

Ähnliche Probleme traten bei der von Ueno¹⁴⁶ durchgeführten Synthese der polymeren TTF-Systeme **165a,b** auf, deren elementaranalytischen Daten ebenfalls auf salzartige Verunreinigungen hinweisen. Die gute Löslichkeit von **165a,b** in Acetonitril erlaubt die Bildung von CT-Komplexen mit TCNQ und DDQ.

Analoge Umsetzungen mit dem ausgehend von **159** isolierten Produkt scheiterten an dessen extremer Schwerlöslichkeit.



a: $n = 3, m = 15$

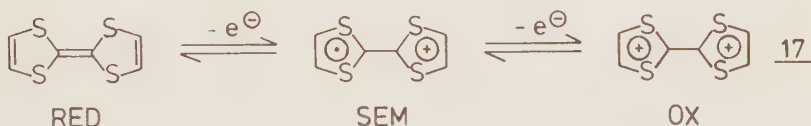
b: $n = 4, m = 12$

165

3 Neue organische Redoxsysteme

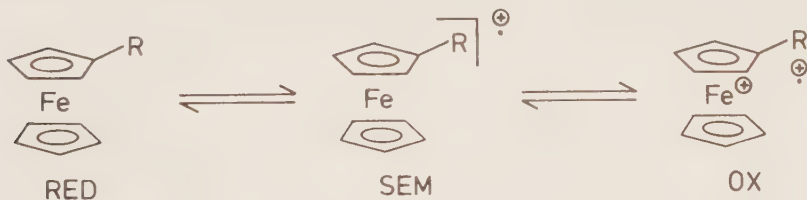
3.1 Allgemeines

Redoxvorgänge organischer Verbindungen sind in vielen Lebensvorgängen, z.B. in der Atmungskette, von entscheidender Bedeutung. Darüberhinaus haben mehrstufige organische Redoxsysteme auch industriell große Bedeutung erlangt. Neben ihrer Verwendung als Redoxkatalysatoren und Herbizide ist ihr Einsatz bei der Entwicklung organischer Metalle von besonderem Interesse³⁶.



Bei zweistufigen Redoxsystemen (z.B. 17) unterscheidet man nach Hünig³⁶ die Zustände RED, SEM und OX.

Durch Substitution elektronenreicher Verbindungen mit dem Ferrocenylrest sollte man zu neuartigen zweistufigen Redoxsystemen gelangen.

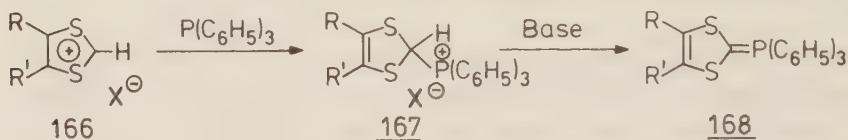


3.2 Elektronenreiche Ferrocenylolefine

3.2.1 1,3-Dithiol-2-yliden-ferrocenylolefine

Einige 1,3-Dithioliumsalze 166 reagieren mit Triphenylphosphin zu den Phosphoniumsalzen 167. Durch deren Reaktion mit Basen

entstehen die Phosphorane **168**¹⁴⁷, die mit verschiedenen 1,3-Dithioliumsalzen zu unsymmetrischen¹⁴⁸ oder vinylogen¹⁴⁹



a: R, R' = H

b: R, R' = 

c: R, R' = 

Tetrathiafulvalenen umgesetzt werden können; Auch die Synthese von **17** ist in guter Ausbeute auf diese Weise möglich¹⁵⁰.

Die Phosphorane **168** können als Wittig-Reagenzien mit Aldehyden zu 1,4-Dithiafulvalenen reagieren¹⁴⁶. Durch analoge Reaktion der Ferrocenylaldehyde **78a**, **49** und **97** entstehen die Fulvene **169a,b** und **170a,b** (spektroskopische Daten siehe Tab. 47) in 60 - 70% Ausbeute. Nach Reaktion mit **168a** gelang in keinem Fall eine befriedigende Reinigung der Produkte.



168b: R, R' = 

169a: R, R' = 

168d: R, R' = COOCH₃

169b: R, R' = COOCH₃



97: R = H

49: R = Cl

170a: R = H

170b: R = Cl

Der Reaktionstyp ist allerdings auf monosubstituierte Ferrocenylaldehyde beschränkt. Weder mit Ferrocenylketonen noch mit Ferrocen-1,1'-bis-aldehyd **171**¹⁵¹ konnten die gewünschten Umsetzungsprodukte isoliert werden.

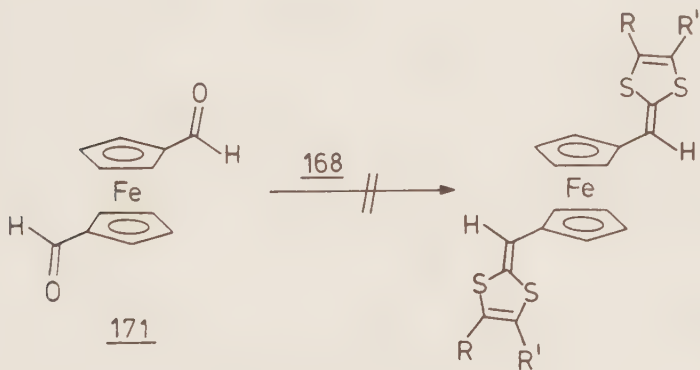


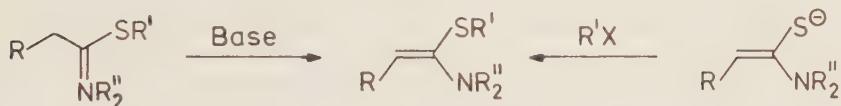
Tabelle 47: Spektroskopische Daten von **169a,b** und **170a,b**

Verb.	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]		IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (log ε)	
169a	4.05 s	5H C ₅ H ₅	3090	243	(4.36)
	4.17 m	2H H-3,4	1590	265	(4.00)
	4.33 m	2H H-2,5		318	(4.26)
	6.06 s	1H H-6		457	(2.92)
	7.07 m	4H C ₆ H ₄			
169b	3.75 s	6H COOCH ₃	1733	258	(3.99)
	4.10 s	5H C ₅ H ₅	1722	317	(4.17)
	4.18 m	2H H-3,4	1591	446	(3.14)
	4.30 m	2H H-2,5			
	6.00 s	1H H-6			
170a	4.08 s	5H C ₅ H ₅	1574	248	(4.35)
	4.22 m	2H H-3,4	1557	360	(4.52)
	4.33 m	2H H-2,5		457	(3.36)
	6.20 m	3H H-6,7,8			
	7.13 m	4H C ₆ H ₄			
170b	4.15 s	5H C ₅ H ₅	1569	249	(4.11)
	4.29 m	2H H-3,4	1545	375	(4.39)
	4.56 m	2H H-2,5		455	(3.71)
	6.38 m	2H H-7,8			
	7.12 m	4H C ₆ H ₄			

3.2.2 Synthese des Keten-S,N-acetals 175

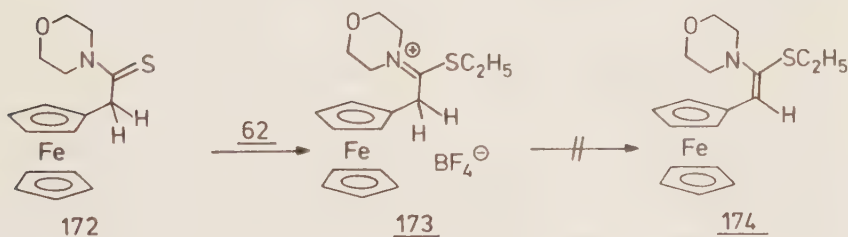
Um den Donorcharakter des Olefin-Substituenten in **169** und **170** zu steigern, wurde versucht, einen Schwefel des Dithiolsystems durch eine Alkylaminogruppe zu ersetzen. Die einfachste denk-

bare Verbindung ist ein Keten-S,N-acetal des Ferrocens (1).

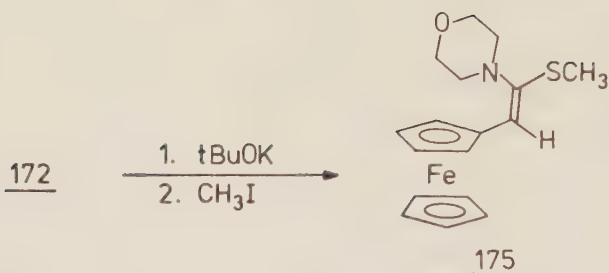


Einfache Keten-S,N-acetale lassen sich entweder durch Alkylierung von N,N-Dialkyl-thioacetamiden und anschließende Deprotonierung der gebildeten Salze, oder durch Deprotonierung der Thioamide und nachfolgende Alkylierung der Enthiolatanionen herstellen¹⁵².

Nach Reaktion des leicht zugänglichen Thioamids **172**¹⁵³ mit **62** erhält man in quantitativer Ausbeute das Salz **173** (spektroskopische Daten siehe Tab. 48).



Für die anschließende Deprotonierung zu **174** konnten aber keine befriedigenden Reaktionsbedingungen gefunden werden. Das Keten-S,N-acetal **175** (spektroskopische Daten siehe Tab. 48) erhält man in guter Ausbeute bei Umkehrung des Reaktionsverlaufs. Die Reaktion ist allerdings stark von der Reinheit der Edukte abhängig und war nicht beliebig reproduzierbar.



Außerdem ist 175 stark zersetzlich und konnte deshalb weder durch Destillation noch durch Umkristallisieren gereinigt werden. Bei geeigneter Reaktionsführung fällt das Produkt aber nahezu analysenrein an.

Tabelle 48: Spektroskopische Daten von 173 und 175

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) $\nu[\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max}[\text{nm}]$ ($\log \epsilon$)
173	1.56 t 3H SCH ₂ <u>CH</u> ₃ 3.50 q 2H SCH <u>2</u> CH ₃ 3.93 m 8H NCH ₂ CH ₂ O 4.21 m 11H C ₅ H ₅ , C ₅ H ₄ H-6	1635 1575 1084	247 271 329 440, s
175	2.13 s 3H SCH ₃ 3.00 m 4H NCH <u>2</u> CH ₂ O 3.70 m 4H NCH <u>2</u> CH <u>2</u> O 4.03 s 5H C ₅ H ₅ 4.17 m 2H H-3, 4 4.53 m 2H H-2, 5 5.43 s 1H H-6	1635 1600	245 (4.00) 298 (4.00) 450 (2.50)

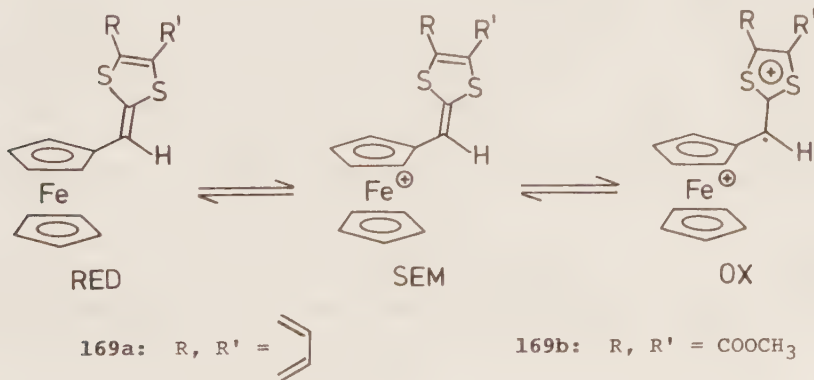
3.2.3 Elektrochemische Untersuchungen

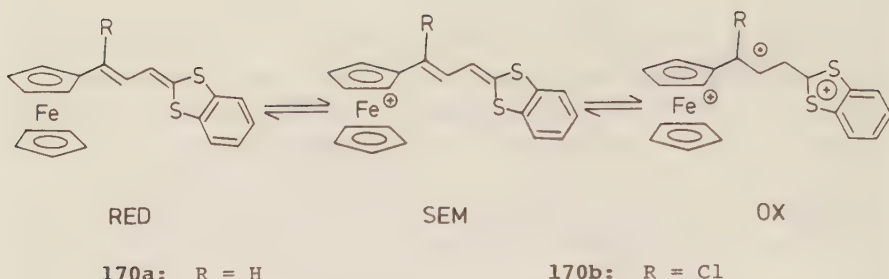
Tabelle 49 zeigt die für **169a,b**, **170a,b** und **175** cyclovoltammetrisch bestimmten Redoxpotentiale. Bei allen Verbindungen erkennt man deutlich zwei Übergänge, die mit Ausnahme von denen bei **175** und dem zweiten bei **169b** reversibel sind.

Tabelle 49: Redoxpotentiale von **169**, **170**, **175** und **17** (CH_2Cl_2 ; $0.1 \text{ m nBu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$; Ag/AgCl)

Verb.	Redoxpotentiale [V]	
169a	+0.41	+0.85
169b	+0.48	+1.16
170a	+0.42	+0.67
170b	+0.53	+0.86
175	+0.33	+0.49
17	+0.38	+0.76

Ein Vergleich mit dem Redoxpotential von Ferrocen (**1**) (+0.44 V) zeigt, daß mit Ausnahme von **175** in allen Verbindungen zunächst der Ferrocenylrest zu **169**_{SEM} bzw. **170**_{SEM} und anschließend der Dithiolrest zu **169**_{OX} bzw. **170**_{OX} oxidiert wird.





Hünig¹⁵⁴ zeigte, daß bei einem zweistufigen Redoxsystem die Semichinonbildungskonstante K , die ein quantitatives Maß für

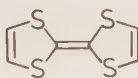
$$K = \frac{[\text{SEM}]^2}{[\text{RED}][\text{OX}]} \quad \log K = \frac{E_2 - E_1}{0.059}$$

die Stabilität von SEM darstellt, größer als 100 sein muß, um zwei Einelektronenübergänge zu erhalten. Dieser Wert entspricht gemäß der Formel von Michaelis¹⁵⁵ für $\log K$ einem Abstand der beiden Potentiale der Einelektronenübergänge von mehr als 120 mV. Bei kleineren Werten wird nur ein Zweielektronenübergang beobachtet. Wie bei TTF-Derivaten (siehe Tab. 50) ist auch in den untersuchten Ferrocenylololefinen die Konzentration der SEM-Stufe groß genug, um zwei Einelektronenübergänge zu ermöglichen. Erstaunlich ist zum einen, daß in allen Fällen auch die Radikaldikationenstufe OX gebildet wird, und zum anderen die Reversibilität des Übergangs SEM $\rightleftharpoons$ OX in fast allen Verbindungen. Die Verbindungen **168** und **169** stellen einen neuen Typ von zweistufigen Redoxsystemen dar, bestehend aus einem Metallocenrest und einer Tetrathiafulvalenhälfte.

Tabelle 50 zeigt einen Überblick über die von Yoshida¹⁴⁹ bestimmten Redoxpotentiale einiger mit **169** und **170** vergleichbarer TTF-Derivate. Man erkennt, daß bei den vinylogenen Tetra-

thiafulvalenen die Potentiale der Redoxübergänge näher zusammenrücken, was einer größeren Stabilisierung des Dikations aufgrund der weiteren Entfernung der kationischen Zentren entspricht. Auch beim Übergang von **169a** zur vinylogenen Verbindung **170a** tritt dieser Effekt auf.

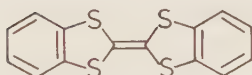
Tabelle 50: Redoxpotentiale [V] von **17**, **176**, **177** und **178**
(CH₃CN; 0.1 m Et₄N⁺ClO₄⁻; Ag/AgCl)



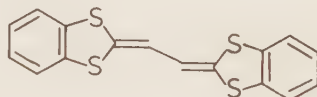
17 +0.34, +0.71



176 +0.20, +0.36



177 +0.61, +0.93



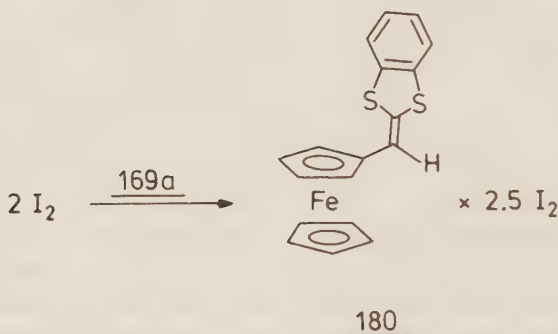
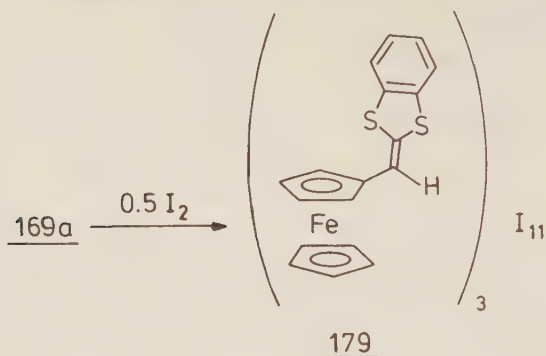
178 +0.47, +0.64

3.2.4 Oxidation von 169a

Mit der Entdeckung, daß der Charge-Transfer-Komplex TTF/TCNQ (**18**) metallische Leitfähigkeit besitzt, setzte eine intensive Suche nach neuen Donor- bzw. Akzeptormolekülen ein, in der Hoffnung, die physikalischen Eigenschaften von **18** zu verbessern. Da die Redox Eigenschaften von **169** und **170** denen von **17** sehr ähnlich sind (siehe Tab. 49 und 50), lag es nahe, sie als Donormoleküle zur Herstellung neuer CT-Komplexe zu verwenden.

Mit TCNQ als Akzeptormolekül ließ sich allerdings in keinem Fall ein Radikationenkomplex isolieren. Mögliche Gründe dafür sind das zu hohe Potential des ersten Oxidationsschritts oder die zu große strukturelle Unterschiedlichkeit von Donor und

Akzeptor. Mit dem stärkeren Akzeptor Iod hingegen lässt sich **169a** leicht oxidieren. Je nach Menge des eingesetzten Iods und



der Reihenfolge der Zugabe der Komponenten lassen sich zwei Oxidationsprodukte (**179** und **180**) mit unterschiedlichem Iodgehalt isolieren (spektroskopische Daten siehe Tab. 51). In beiden Fällen erhält man kein ^1H -NMR-Spektrum, was auf den Radikalcharakter der Charge-Transfer-Komplexe **179** und **180** hinweist. Der Einbau nichtstöchiometrischer Mengen von Iod in CT-Komplexe ist in der Literatur anhand mehrerer Beispiele beschrieben. So erhielt z.B. Wudl¹⁵⁶ einen TTF-Iod-Komplex mit der Zusammensetzung TTF:Iod = 26:63.

Tabelle 51: Spektroskopische Daten von **179** und **180**

Verb.	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (DMF) $\lambda_{\max}$ [nm]
179	1510	295 359 490, S
180	1507	296 360 514, S

3.3 Elektronenreiche Ferrocenylazole

3.3.1 Allgemeines

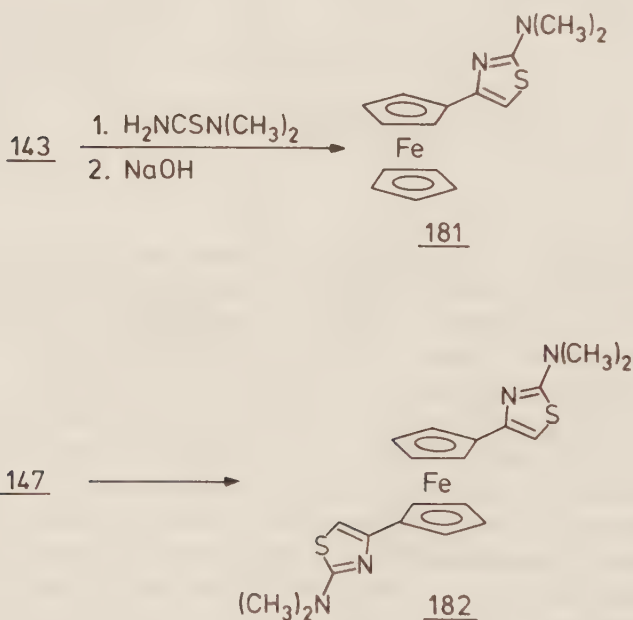
Azole zeigen im allgemeinen keine große Reaktivität gegenüber Elektrophilen. Durch Donorsubstituenten aktivierte Azole lassen sich in 5-Stellung aber leicht nitrieren, sulfonieren, halogenieren und azokuppeln¹⁵⁷. Bis-dimethylamino-azole reagieren auch mit schwachen Elektrophilen, wie z.B. Senföl, glatt zu 5-substituierten Produkten⁵³. Eine weitere interessante Reaktionsmöglichkeit elektronenreicher Azole ist die in der Einleitung erwähnte Bildung von leitfähigen Charge-Transfer-Komplexen⁵⁴. Die Einführung des Ferrocenylrestes als neuem Donorsubstituenten sollte ebenfalls die Reaktivität von Azolen gegenüber Elektrophilen steigern und so die Bildung mehrstufiger Redoxsysteme ermöglichen.

3.3.2 Synthese der Thiazole 181 und 182

In der Literatur werden eine ganze Reihe von Thiazolsynthesen beschrieben¹⁵⁸, von denen die 1887 von Hantzsch¹⁵⁹ eingeführte

Methode - Umsetzung von α -Halogencarbonylverbindungen mit Thioamiden, Thioharnstoffen und ähnlichen Verbindungen - auch heute noch die präparativ einfachste ist.

Als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Ferrocenylthiazolen bieten sich die Chloracetylferrocene **143** und **147** an. Die Umsetzung mit N,N-Dimethyl-thioharnstoff¹⁶⁰ liefert unter den von Burtles¹⁶¹ beschriebenen Reaktionsbedingungen die elektronenreichen Ferrocenylthiazole **181** und **182** in 73% bzw. 82% Ausbeute (spektroskopische Daten siehe Tab. 52).



Das ebenfalls ausgehend von **143** hergestellte 2-Methyl-4-ferrocenyl-thiazol ist das einzige bisher in der Literatur erwähnte Ferrocenylthiazol¹⁶².

Tabelle 52: Spektroskopische Daten von **181** und **182**

Verb.	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]		IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (log ε)	
181	3.08 s	6H NCH ₃	1575	268	(4.10)
	4.01 s	5H C ₅ H ₅	1541	292	(3.96)
	4.16 m	2H H-3,4		450	(2.50)
	4.64 m	2H H-2,5			
	6.21 s	1H H-7			
182	3.05 s	12H NCH ₃	1567	268	(4.27)
	4.10 m	4H H-3,4,3',4'	1536	294	(4.11)
	4.48 m	4H H-2,5,2',5'		455	(2.68)
	6.12 s	2H H-7,7'			

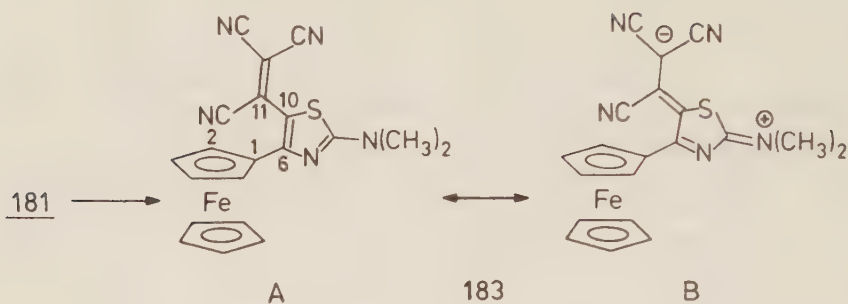
3.3.3 Reaktion von **181** und **182** mit Elektrophilen

3.3.3.1 Umsetzung mit Tetracyanethylen

Tetracyanethylen (TCNE) kann mit elektronenreichen Systemen auf vielfältige Art und Weise reagieren. Es besitzt ein dem TCNQ ähnliches Oxidationspotential¹⁶³, aber dessen CT-Komplexe sind wesentlich stabiler. Mit Enaminen¹⁶⁴ und Allenen⁵⁴ reagiert TCNE unter Bildung von 1,4-Dipolen. Die Umsetzung mit N,N-Dimethylanilin, das in seiner Reaktivität gegenüber Elektrophilen den elektronenreichen Azolen gleicht, ergibt nach Blausäureabspaltung das 4-Tricyanvinylprodukt¹⁶⁵. Der dabei intermediär entstandene π-Komplex wurde spektroskopisch nachgewiesen¹⁶⁶, der σ-Komplex sogar isoliert¹⁶⁷.

Bei der Umsetzung von **181** mit TCNE bei -50° färbt sich die Reaktionslösung schlagartig violett. Nach chromatographischer Aufarbeitung isoliert man das Tricyanvinylierungsprodukt **183**

(spektroskopische Daten siehe Tab. 53).



Der Reaktionsverlauf bei der analogen Umsetzung von **182** mit zwei Äquivalenten TCNE ist ähnlich, aus dem komplexen Reaktionsgemisch ließ sich jedoch weder das Mono- noch das Disubstitutionsprodukt isolieren. Auch bei Verwendung von überschüssigem TCNE konnte keines der zwei möglichen Produkte isoliert werden.

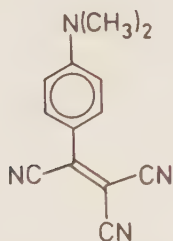
Tabelle 53: Spektroskopische Daten von **183**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)	
3.30 s	6H NCH_3	2210	256	(3.92)
4.13 s	5H C_5H_5	1590	319	(3.80)
4.58 m	2H H-3,4		367	(3.77)
4.83 m	2H H-2,5		514	(4.46)
			690	(3.56)

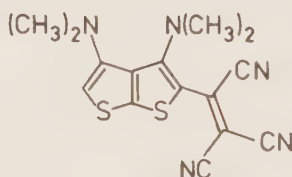
Bei Betrachtung eines Molekülmodells von **183** erkennt man, daß die planare Ausrichtung des Cyclopentadienylrings, des Thiazolrings und der Tricyanvinylgruppe erschwert ist, da sich die

Nitrilgruppe an C-11 und H-2 des Cyclopentadienylrings sterisch hindern. Das Molekül sollte also um die Bindungen C¹-C⁶ bzw. C¹⁰-C¹¹ verdreht sein, was die Ausbildung der dipolaren Grenzstruktur **183B** erschweren würde. Da aber sowohl die ¹H-NMR-Signale der Dimethylaminoprotone gegenüber denen der Ausgangsverbindungen deutlich tieffeldverschoben sind, als auch die IR-Schwingungen der Cyangruppen bei kleineren Wellenzahlen liegen, hat die dipolare Grenzstruktur doch einen gewissen Anteil am Grundzustand.

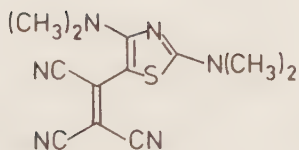
Die π - π^* -Bande im Elektronenspektrum von **183** liegt mit 514 nm in einem Bereich, wie man ihn auch bei den Tricyanvinylverbindungen **184a** bis **184c** findet. Die "Ferrocenbande" von **183** ist



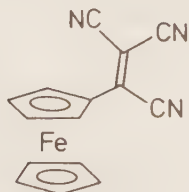
184a¹⁶⁵ 513 nm
(CH₂Cl₂)



184b¹⁶⁸ 560 nm
(CH₂Cl₂)



184c⁵⁴ 498 nm
(CH₂Cl₂)



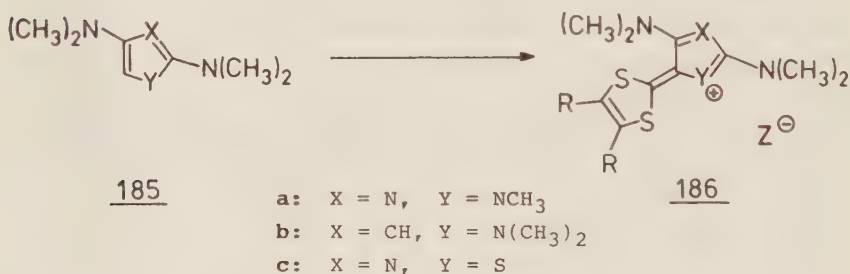
184d¹⁶⁹ 642 nm (3.64)
(CH₂Cl₂)

wie in **184d** sehr langwellig und dürfte einem Charge-Transfer-

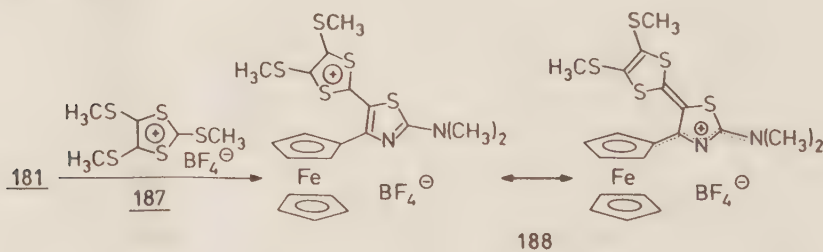
Übergang zuzuordnen sein.

3.3.3.2 Synthese von Fulvaleniumsalzen

Die Umsetzung von Cyclopentadieniden und elektronenreichen Heterocyclen mit 1,2- und 1,3-Dithioliumsalzen stellt nach Gompper und Mitarbeitern^{170-172,52} eine allgemein anwendbare Synthese für Dithiafulvalene dar. Die Reaktion der elektronenreichen Azole **185a** bis **185c** mit 1,3-Dithioliumsalzen ergibt die gelben bis orangen Fulvaleniumsalze **186**⁵⁴.



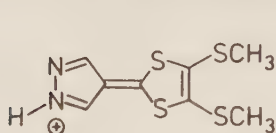
Erhitzt man die Ferrocenylthiazole **181** und **182** mit dem 1,3-Dithioliumsalz **187**^{143,173}, so lassen sich nach Abkühlen der Reaktionslösung die Fulvaleniumsalze **188** und **189** in Form grüner, metallisch glänzender Nadeln isolieren (spektroskopische Daten siehe Tab. 54).



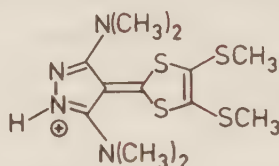
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (log ϵ)
188	2.54 s 6H SCH_3	1604	358 (3.92)
	3.47 m 6H NCH_3	1084	525 (4.37)
	4.30 m 7H C_5H_5 , H-3,4 ^{a)}		637 (3.56)
	4.73 m 2H H-2,5 ^{a)}		713, s
189	2.50 m 12H SCH_3	1599	260 (3.88)
	3.30 m 12H NCH_3	1084	387 (4.11)
	4.80 m 8H C_5H_4		529 (4.31)
			610, s
			700, s

a) Zuordnung nicht gesichert

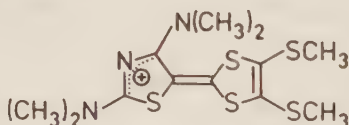
Die Tieffeldverschiebung der Dimethylaminoprotonensignale im Azolteil von **188** und **189** gegenüber denen der Edukte **181** und **182** deutet darauf hin, daß die Fulvaleniumsalze in den Azoliumgrenzstrukturen **B** vorliegen. Aufgrund der Verbreiterung der ^1H -NMR-Signale, die auch bei den unter 1.7 diskutierten Ferrocenylkationen beobachtet wurde, kann man auf eine Beteiligung des Ferrocenylrestes an der Stabilisierung der positiven Ladungen schließen. Bemerkenswert langwellig sind die Absorptionen in den Elektronenspektren von **188** und **189**. Verglichen mit denen der bekannten Fulvaleniumsalzen **190a** bis **190c** sind die π - π^* -Banden von **188** (525 nm) und **189** (529 nm) deutlich zu längeren Wellenlängen verschoben. Dies ist offensichtlich mit der größeren Delokalisierung des π -Systems zu begründen, einem



190a⁵² 464 nm
(CH_2Cl_2)



190b⁵² 425 nm
(CH_2Cl_2)



190c⁵⁴ 443 nm (CH_2Cl_2)

Effekt, der auch bei Polymethincyaninen bekannt ist⁹⁸. Die beiden langwelligen Schultern bei etwa 600 und 700 nm sind wahrscheinlich der "Ferrocenbande" und einer Charge-Transfer-Bande zuzuordnen.

3.3.3.3 Vilsmeier-Reaktion von 182

Vilsmeier-Haak-Formylierungen lassen sich nur mit elektronen-

reichen Aromaten durchführen¹⁷⁴. Das klassische Beispiel dafür ist die Synthese von p-Dimethylaminobenzaldehyd¹⁷⁵. Aus Enaminen entstehen nach Umsetzung mit DMF/Phosphorylchlorid Trime-thiniumsalze¹⁷⁵. **182** ist durch Donorsubstituenten ($\text{N}(\text{CH}_3)_2/\text{C}_5\text{H}_5\text{-Fe-C}_5\text{H}_4$) genügend aktiviert, um mit DMF/Phosphorylchlorid zum stabilen Bis-Iminiumsalz **191** zu reagieren (spektroskopische Daten siehe Tab. 55).

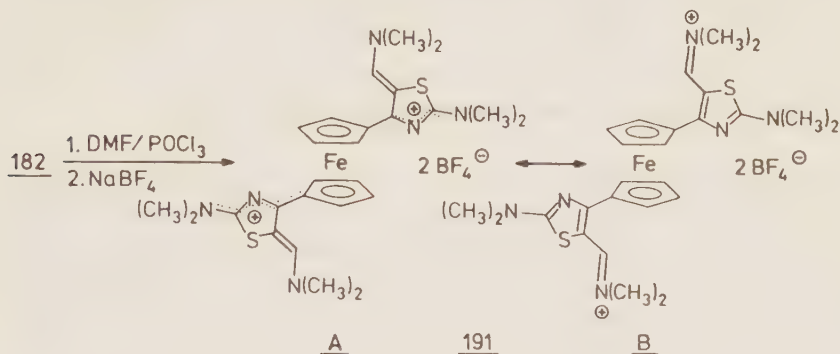


Tabelle 55: Spektroskopische Daten von **191**

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm]		IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$)	
3.27 s	3H NCH_3	1635	248	(4.21)
3.34 s	3H NCH_3	1589	290	(4.17)
3.38 s	3H NCH_3	1084	333	(4.19)
4.67 m	4H H-2,5,2',5'		393	(4.58)
5.00 m	4H H-3,4,3',4'		519	(3.33)

Aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Daten muß man annehmen, daß in **191** die

Grenzstrukturen **A** und **B** gleichberechtigt sind. Die Signale aller Dimethylaminoprotonen sind gegenüber denen der neutralen Verbindung **182** deutlich zu tieferem Feld verschoben. Die Verbreiterung der ^1H -NMR-Signale und die Tieffeldverschiebung der Protonen der Cyclopentadienylringe deuten darauf hin, daß der Ferrocenylrest in **191** wie bei den Fulvaleniumsalzen **188** und **189** zur Stabilisierung der positiven Ladungen beiträgt. Ein weiterer Hinweis darauf ist die Rotverschiebung der "Ferrocenbande" von 455 nm in **182** auf 519 nm in **191**.

3.3.4 Oxidationsreaktionen von 181, 182 und 112

3.3.4.1 Allgemeines

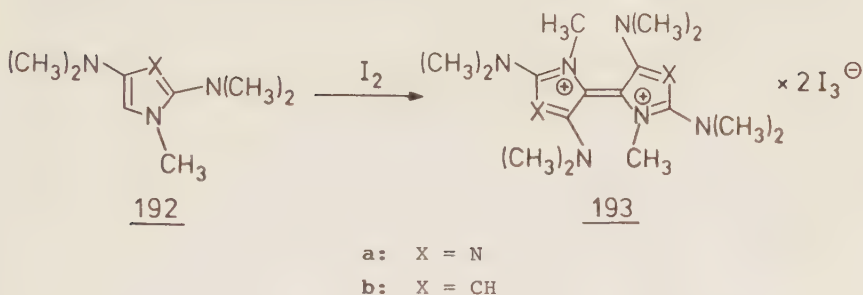
Die cyclovoltammetrisch bestimmten Oxidationspotentiale von **181** und **182** liegen bei 0.41 V bzw. 0.42 V (gemessen vs. Ag/AgCl, 0.1m $\text{nBu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ in CH_3CN). Es tritt jeweils nur ein Oxidationsübergang auf, der nicht vollständig reversibel verläuft. Aus diesem Grund ließ sich auch nicht klären, ob ein Ein- oder ein Zweielektronenübergang vorliegt.

TCNQ bildet, wie in der Einleitung erwähnt, mit einigen elektronenreichen Azolen stabile CT-Komplexe, die teilweise recht hohe elektrische Leitfähigkeiten besitzen. Die Ferrocenylthiazole **181** und **182** bildeten mit TCNQ hingegen keine Komplexe. Weder durch Variation der Lösungsmittel (z.B. Acetonitril, THF), noch durch Änderung der Mengenverhältnisse war eine Reaktion zu erzielen. Dies läßt sich wohl mit den zu hohen Oxidationspotentialen von **181** und **182** bzw. mit den großen strukturellen Unterschieden zwischen Donor- und Akzeptormolekül erklären.

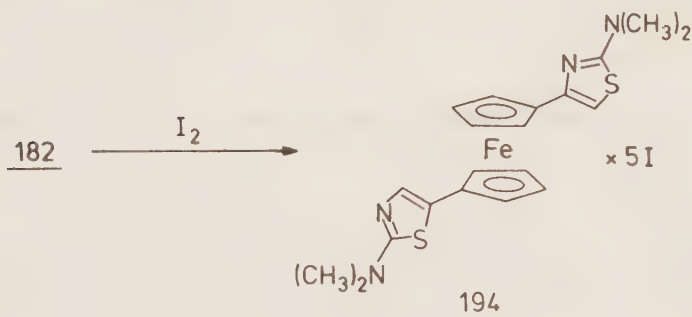
3.3.4.2 Oxidation von 181 und 182 mit Iod

Iod ist ein stärkeres Oxidationsmittel (0.54 V) als TCNQ (0.13 V) und bildet mit vielen Aromaten CT-Komplexe¹⁷⁶. So

erhält man bei Oxidation von elektronenreichen Heterocyclen



192 die Fulvaleniumsalze **193**⁵⁴. Die analoge oxidative Dimerisierung von **181** und **182** ist wegen des voluminösen Ferrocenylrestes aus sterischen Gründen weniger günstig. Vereinigt man Lösungen von Iod und **181** bzw. **182** in Toluol, so tritt kurzzeitig Blaufärbung der Lösung ein, die auf Oxidation des Eisenatoms hindeutet. Nach kurzer Zeit fällt aber bei der Umsetzung



$$\bar{\sigma} = 4.2 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$$

mit **182** ein rotbrauner Niederschlag **194** aus, der an der Luft völlig stabil ist. Die elementaranalytischen Daten (siehe Experimenteller Teil) ergeben, daß das Oxidationsprodukt fünf Iodatome enthält (spektroskopische Daten siehe Tab. 56).

Der Komplex **194** ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln so schwerlöslich, daß ein ^1H -NMR-Spektrum nicht angefertigt werden konnte.

Tabelle 56: Spektroskopische Daten von **194**

IR (KBr) $\nu [\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (DMF) $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$
1631	294
1565	360
	469, s

Im Elektronenspektrum von **194** in DMF liegt das längstwellige Absorptionsmaximum bei 469 nm. Eine für Ferroceniumsalze typische Bande im Bereich von 600 nm fehlt also. Der Ladungsübergang scheint somit nur im Azolteil des Moleküls stattzufinden. Die Struktur der Verbindung konnte bisher nicht vollständig geklärt werden.

3.3.4.3 Oxidation von **181** und **182** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzo-chinon (DDQ)

Chinone wie Chloranil oder DDQ sind bekannte Dehydrierungsmittel¹⁷⁷. Darüberhinaus bilden sie mit vielen Aromaten CT-Komplexe^{178,179}, von denen viele Halbleitereigenschaften besitzen ($\sigma = 10^{-3}$ bis 10^{-8} S/cm⁴⁵). Der Radikalkationenkomplex aus Dibenzotetrathiafulvalen und DDQ ist der erste hochleitfähige DDQ-Komplex¹⁸⁰. Das Reduktionspotential von DDQ beträgt 0.51 V¹⁸¹ und ist damit dem von Iod (0.54 V) sehr ähnlich.

Die Umsetzung von **181** und **182** mit DDQ in Toluol führt zu den tiefblauen, schwerlöslichen Komplexen **195** und **196** (spektroskopische Daten siehe Tab. 57), die den elementaranalytischen

Daten (siehe Experimenteller Teil) zufolge 1:2-Addukte sind.

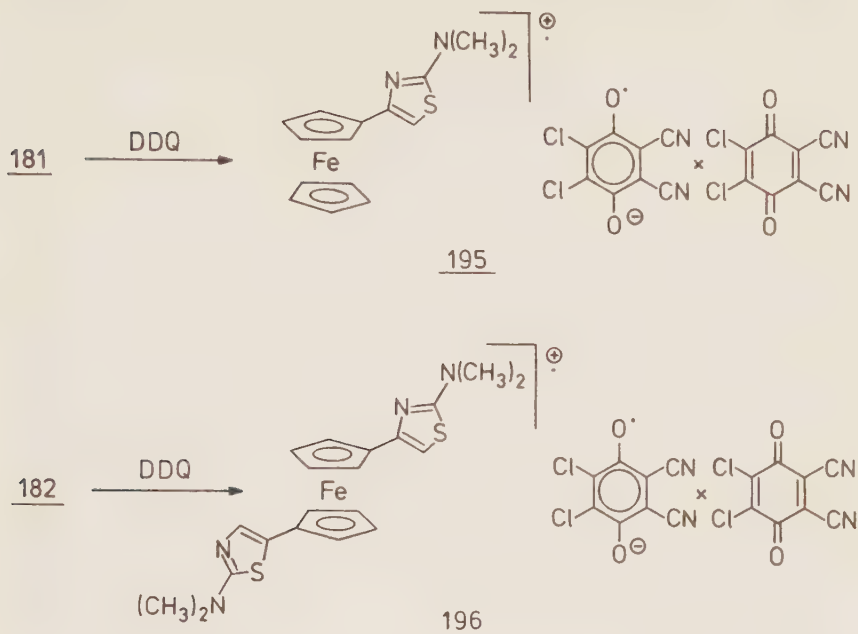


Tabelle 57: Spektroskopische Daten von **195** und **196**

195		196	
IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (DMF) λ_{max} [nm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/VIS (DMF) λ_{max} [nm]
2230	275	2229	344
1635	346	1635	403
1576	403	1565	419
1539	418		542
	548		590
	592		

Kainer¹⁸² weist darauf hin, daß sich die IR-Spektren von Chinon-CT-Komplexen additiv aus denen der einzelnen Komponenten zusammensetzen, Radikalionenkomplexe dagegen stark abweichende Spektren aufweisen. Im IR-Spektrum von DDQ sieht man eine schwache Cyanbande bei 2235 cm^{-1} und eine Carbonylbande bei 1661 cm^{-1} . Die in den Spektren von **195** und **196** auftretenden Cyanbanden ähneln in Lage und Intensität der Cyanbande von DDQ. Zudem tritt in beiden IR-Spektren eine zusätzliche Bande im Carbonylbereich auf, die bei den Edukten **181** und **182** fehlt. Ueno¹⁸³ und Hori¹⁸⁴ stellten bei ionischen DDQ-Komplexen fest, daß im Bereich von 1560 bis 1565 cm^{-1} charakteristische Absorptionen des Phenoxyradikals auftreten. Da **181** und **182** in diesem Bereich starke Schwingungen besitzen, macht dies verlässliche Aussagen über die Existenz jener Absorptionen unmöglich. In den Elektronenspektren von **195** und **196** findet man bei 346 , 418 und 590 nm typische Banden des Semichinons $\text{DDQ}^{\cdot-}$ ¹⁸³. Ein anderer Hinweis auf die Gegenwart des DDQ-Radikals ist die Tatsache, daß man weder von **195** noch von **196** ein ^1H -NMR-Spektrum erhält. Die Daten legen es somit nahe, daß die Komplexe **195** und **196** je ein Semichinon $\text{DDQ}^{\cdot-}$ und ein neutrales DDQ-Molekül enthalten.

3.3.4.4 Oxidation von **112** mit DDQ

Die Umsetzung des Ferrocenylpyrazols **112** mit DDQ in Toluol ergibt den dunkelroten, schwerlöslichen 1:1-Komplex **197** (spektroskopische Daten siehe Tab. 58).

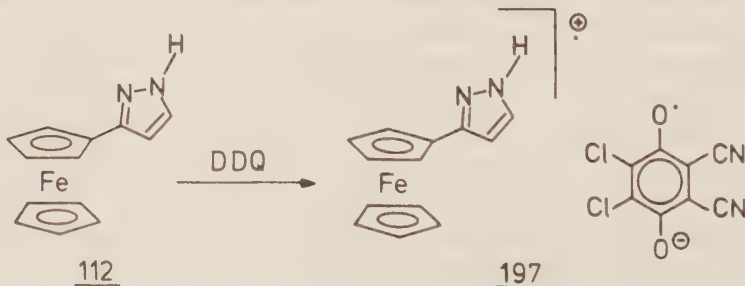
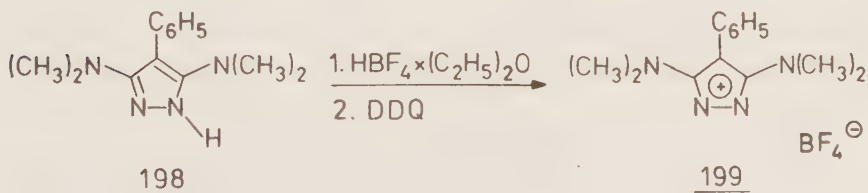


Tabelle 58: Spektroskopische Daten von **197**

IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/VIS (CH ₃ CN) $\lambda_{\max}$ [nm]
2214	247
1577	346
1539	433
	455
	548
	588

Das IR-Spektrum von **197** zeigt eine intensive Nitrilschwingung bei 2214 cm⁻¹ und eine starke Absorption bei 1572 cm⁻¹, die dem Phenoxyradikal des DDQ-Semichinons zuzuschreiben ist, da sie im Edukt **112** fehlt. Ein anderer Hinweis auf das Vorliegen eines DDQ-Radikalanions sind die Banden im Elektronenspektrum bei 346, 548 und 588 nm. Zudem erhält man kein ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **197**, der somit als Radikalionenkomplex aufzufassen ist.

Guggenberger⁵² gelang ausgehend von **198** die Synthese des 1,2-Diazacyclopentadienyliums Salzes **199**. Dabei erwies es sich als präparativ günstig, das Pyrazol **198** zuerst mit Tetrafluorbor-säure zu protonieren und das Salz anschließend mit DDQ zu oxidieren.



Führt man die analoge Reaktion mit **112** durch, so färbt sich die Reaktionslösung nach Zugabe von DDQ blaugrün und es entsteht ein grüner, schwach hygroskopischer, an der Luft stabiler Festkörper (**200**). Aus den elementaranalytischen (siehe Experimenteller Teil) und spektroskopischen Daten (siehe Tab. 59), geht hervor, daß es sich bei **200** um ein Gemisch aus Tetracyanhydrochinon und 3-Ferrocenyl-1,2-diazocyclopentadienylum-tetrafluoroborat handelt. Trennungsversuche waren erfolglos, da sich **200** beim Umkristallisieren zersetzte. Die genaue Struktur der Verbindung konnte bisher nicht bestimmt werden.

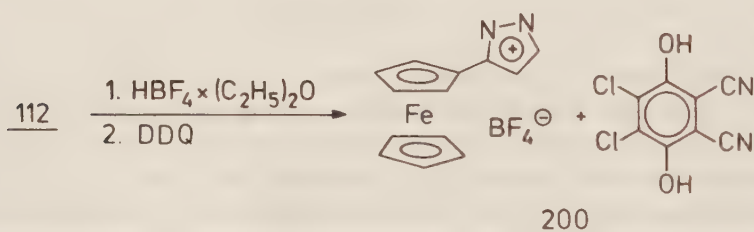


Tabelle 58: Spektroskopische Daten von **200**

IR (KBr) $\nu [\text{cm}^{-1}]$	UV/VIS (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$
2230	217
1636	230, S
1558	258, S
1084	289
	343
	352
	408, S
	570, S

C Experimenteller Teil

Analytik

¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz).

¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (20.15 MHz).

Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modelle 125 und 157, Bruker IFS 45.

UV/VIS-Spektren: Zeiss DMR 10.

Massenspektren: AEI, Ms 902.

Cyclische Voltammetrie: Bioanalytical Systems, CV - 1B. Alle Cyclovoltammogramme wurden in $1 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösungen der zu untersuchenden Substanzen in Acetonitril oder Methylenchlorid bestimmt. Als Arbeitselektrode diente Platin, die Referenzelektrode war Silber/Silberchlorid.

Schmelzpunkte: Büchi SMP-20, Reichert Thermovar; die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen: Mikrochemisches Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Die Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Schutzgas durchgeführt.

Alle Lösungsmittel wurden nach üblichen Standardvorschriften¹⁸⁵ absolutiert.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Fa. Merck); Säulengröße (Füllhöhe/Durchmesser: 35/2, 50/3, 60/5 cm), je nach Menge der zu trennenden Substanzen.

Wurden bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Literaturzitate im allgemeinen oder experimentellen Teil angegeben, sind die Chemikalien im Handel erhältlich.

1. 3-Dimethylamino-1-ferrocenyl-2-propen-1-on (37)

5.0 g (21.9 mmol) fein gepulvertes Acetylferrocen (**35**)¹⁸⁶ und 4.2 g (24.1 mmol) Bredereck's Reagents (**36**) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß langsam auf 130°C erhitzt. Vom Reaktionsgemisch wurde nach 30 min der entstandene tert-Butylalkohol abdestilliert, das erstarrte Produkt abgekühlt und aus n-Hexan/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 5.70 g (92%); orange-braune Nadeln, Schmp. 169-170°C.

$C_{15}H_{17}FeNO$	Ber.	C 63.63	H 6.05	N 4.95
(283.2)	Gef.	C 63.55	H 5.91	N 5.05

2. [1-Acetyl-1'-(3-dimethylamino-2-propen-1-on-1-yl)]-ferrocen (39)

Wie unter 1. beschrieben aus 1.81 g (6.7 mmol) Diacetylferrocen (**38**)¹⁸⁷ und 1.17 g (6.7 mmol) **36**. Ausb. 1.70 g (78%); orange Nadelchen, Schmp. 96-97°C.

$C_{17}H_{19}FeNO_2$	Ber.	C 62.77	H 5.85	N 4.31
(325.0)	Gef.	C 62.64	H 5.79	N 4.08

3. 1,1'-Bis-(3-dimethylamino-2-propen-1-on-1-yl)-ferrocen (40)

Wie unter 1. beschrieben aus 1.81 g (6.7 mmol) **38** und 3.34 g (13.4 mmol) **36**. Ausb. 1.70 g (66%); orange-braune Nadelchen, Schmp. 210°C (Zers.) (aus Toluol).

$C_{20}H_{24}FeN_2O_2$
(384.3)

4. 3,3-Bismethylthio-1-ferrocenyl-2-propen-1-on (41)

Man rührte eine Suspension von 3.0 g (13.15 mmol) **35** und 3.0 g (26.30 mmol) Kalium-tert-butyl-alkoholat in 50 ml wasserfreiem

THF 1 h bei Raumtemp., kühlte auf 0°C ab, tropfte 1.0 g (13.15 mmol) Schwefelkohlenstoff in 10 ml THF zu und rührte das Gemisch 1 h bei Raumtemp.. Nach erneutem Abkühlen auf 0°C wurden 3.7 g (26.30 mmol) Methyljodid in 10 ml THF zugetropft, die Mischung bei Raumtemp. 14 h gerührt, anschließend auf 200 ml Wasser gegossen, mit 2 n Salzsäure neutralisiert und dreimal mit jeweils 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Man trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i.Vak. ab. Das zurückgebliebene Öl kristallisierte langsam durch und wurde aus n-Hexan/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 3.6 g (83%); rote Nadeln, Schmp. 129-130°C.

$C_{15}H_{16}FeOS_2$	Ber.	C 54.22	H 4.85	S 19.30
(332.3)	Gef.	C 54.16	H 4.98	S 19.30

5. 3-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-1-ferrocenyl-2-propen-1-on (42)

Wie unter 4. beschrieben aus 3.0 g (13.15 mmol) **35** und 3.0 g (26.30 mmol) Kalium-tert-butyl-alkoholat mit 1.0 g (13.15 mmol) Schwefelkohlenstoff und 2.4 g (13.15 mmol) 1,2-Dibromethan. Ausb. 3.34 g (77%); orange, verfilzte Nadelchen, Schmp. 164-165°C.

$C_{15}H_{14}FeOS_2$	Ber.	C 54.55	H 4.28	S 19.42
(330.3)	Gef.	C 54.72	H 4.38	S 19.60

6. 1,1'-Bis-[(3,3'-bismethylthio)-2-propen-1-on-1-yl]-ferrocen (43)

Wie unter 4. beschrieben aus 11.51 g (42.6 mmol) **38** und 19.13 g (170.4 mmol) Kalium-tert-butyl-alkoholat mit 6.43 g (85.2 mmol) Schwefelkohlenstoff und 24.12 g (170.4 mmol) Methyljodid. Ausb. 14.1 g (69%); orange Nadeln, Schmp. 188-189°C (aus Toluol).

$C_{20}H_{22}FeO_2S_4$ (478.5)	Ber.	C 50.20	H 4.63	S 26.85
	Gef.	C 49.84	H 4.68	S 26.55

7. 3-Methylthio-3-anilino-1-ferrocenyl-2-propen-1-on (44)

a) 0.66 g (2 mmol) **41** und 0.26 g (2 mmol) Anilinhydrochlorid wurden 10 min auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen kochte man den Rückstand mit 50 ml Chloroform, filtrierte und destillierte das Lösungsmittel i.Vak. ab. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, über Kieselgel filtriert und aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.12 g (16%), orange Nadelchen, Schmp. 131-132°.

b) Zu 2.00 g (8.77 mmol) **35** in 100 ml wasserfreiem THF gab man 0.35 g (8.77 mmol) Kaliumhydrid und rührte bei Raumtemp. bis die Gasentwicklung beendet war. Nach Zutropfen von 1.20 g (8.77 mmol) Phenylisothiocyanat in 5 ml THF rührte man 3 h, tropfte 1.20 g (8.77 mmol) Methyljodid in 5 ml THF zu, rührte 12 h und goß dann auf Eiswasser. Die Mischung wurde mit 100 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Chloroform/n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.76 g (23%); orange Nadelchen, Schmp. 131-132°C.

$C_{20}H_{19}FeNOS$ (377.3)	Ber.	C 63.67	H 5.08	N 3.71	S 8.50
	Gef.	C 63.89	H 5.12	N 3.67	S 8.46

8. 3-(1.3-dithiolan-2-yliden)-1-ferrocenyl-2-propen-1-thion (46)

Man erhitzte 1.0 g (3 mmol) **42** und 1.2 g (3 mmol) **45** in 50 ml wasserfreiem Dimethoxyethan 30 min unter Rückfluß zum Sieden, destillierte das Lösungsmittel i.Vak. ab und chromatographierte über eine Säule (Kieselgel/Methylenchlorid). Das Produkt wurde aus der ersten Fraktion isoliert und aus n-Hexan/Chloro-

form umkristallisiert. Ausb. 0.43 g (41%); violettglänzende, verfilzte Nadelchen, Schmp. 154-155°C.

$C_{15}H_{14}FeS_3$	Ber.	C 52.08	H 4.08	S 27.80
(346.3)	Gef.	C 52.15	H 3.92	S 27.75

9. 3-Chlor-3-ferrocenyl-2-propen-1-yliden-N,N-dimethyliminium-chlorid (48a)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 8.38 g (29.6 mmol) **35** in 100 ml wasserfreiem Toluol tropfte man innerhalb von 30 min 17.0 ml (32.8 mmol) einer 1.93 m-Lösung von Phosgen in Toluol. Nach Entfernen des Kühlbades wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, der entstandene dunkelblaue Niederschlag über eine Fritte abgesaugt, sorgfältig mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 9.1 g (92%); blauviolette, hygroskopische Pulver, das sich im Exsiccator über Phosphorpentoxid mehrere Monate unzersetzt lagern läßt, Schmp. 128-129°C.

$C_{15}H_{17}Cl_2FeN$	Ber.	C 53.29	H 5.07	N 4.14
(338.1)	Gef.	C 53.54	H 5.38	N 3.92

10. 3-Chlor-3-ferrocenyl-2-propen-1-yliden-N,N-dimethyliminium-tetrafluoroborat (48b)

a) 3.38 g (10 mmol) **48a** in 40 ml Methylenchlorid wurden mit einer Lösung von 1.65 g (15 mmol) Natriumtetrafluoroborat in 15 ml Wasser und 0.5 ml 50 proz. Tetrafluoroborsäure versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand aus Methylenchlorid/n-Pentan umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (64%); dunkelblaue Nadeln, Schmp. 177-178°C.

b) Man rührte 2.6 ml (28.4 mmol) Phosphorylchlorid und 5 ml

(6.45 mmol) wasserfreies Dimethylformamid 10 min bei 0°C und 20 min bei Raumtemp. und gab innerhalb von 30 min 4.74 g (20.8 mmol) **35** in kleinen Portionen zu. Durch gelegentliches Kühlen wurde die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemp. gehalten. Manchmal war es erforderlich nach etwa 1 h durch Zugabe von 1 - 2 ml Dimethylformamid ein Verklumpen zu verhindern. Nach Zugabe von 5 ml Eisessig und 15 ml gesättigter wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung wurde noch 1 h stark gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Ether gewaschen, getrocknet und aus Methylenchlorid/n-Pentan umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (62%); dunkelblaue Nadeln, Schmp. 177-178°C.

$C_{15}H_{17}ClFeNB_4$	Ber.	C 46.27	H 4.40	N 3.60
(389.4)	Gef.	C 46.72	H 4.34	N 3.45

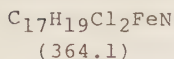
11. Ferrocen-1,1'-bis-[(3-chlor-1-dimethylamino-propen-3-ylum)-tetrafluoroborat] (50b)

8.5 g (55.8 mmol) Phosphorylchlorid wurden bei 0°C langsam zu 14.1 g (194 mmol) wasserfreiem DMF getropft und anschließend bei Raumtemp. 20 min lang gerührt. Zu der Lösung gab man innerhalb 1 h portionsweise 5.62 g (20.8 mmol) fein gepulvertes **38**, rührte 4 h bei Raumtemp., versetzte das Gemisch mit 20 ml gesättigter, wässriger Natriumtetrafluoroborat-Lösung und 5 ml 50 proz. wässriger Tetrafluoroborsäure und rührte nochmals 1 h. Nach Absaugen wurde der Niederschlag mit Wasser und Ether gründlich gewaschen, getrocknet und aus Acetonitril/Ether umgefällt. Ausb. 9.40 g (76%); dunkelblaues Pulver, Schmp. > 250°C (Zers.).

$C_{20}H_{24}Cl_2FeN_2B_2F_8$	Ber.	C 40.52	H 4.08	N 4.72
(592.8)	Gef.	C 40.71	H 4.31	N 4.60

12. (5-Chlor-5-ferrocenyl-2,4-pentadien-1-yliden)-N,N-dimethyliminium-chlorid (56)

Wie unter 9. beschrieben aus 0.62 g (2 mmol) 55 in 25 ml Toluol und 1.19 ml (2.3 mmol) einer 1.93 m-Lösung von Phosgen in Toluol. Ausb. 0.51 g (70%); dunkelblaues, stark hygroskopisches Pulver, Zers. ab 140°C.



13. 1,1'-Bis-(chlorcarbonyl)-ferrocen (58)

5.13 g (17.1 mmol) 57 wurden in etwa 100 ml wasserfreiem Toluol suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Nach Zugabe von 7.3 g (57.3 mmol) Oxalylchlorid wurde das Gemisch langsam auf Raumtemp. gebracht, mit weiteren 10 ml (114.6 mmol) Oxalylchlorid versetzt und 2 h gerührt. Die Suspension wurde auf 45 - 50°C erwärmt, langsam mit 10 ml (114.6 mmol) Oxalylchlorid versetzt und ca. 20 h unter Lichtausschluß und genauer Temperaturkontrolle kräftig gerührt, bis man eine homogene rote Lösung erhielt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand mit etwa 50 ml Benzol versetzt und die Lösung i.Vak. zur Trockne eingeengt. Ausb. 5.71 g (89%); orange-rotes Pulver, das für die meisten Umsetzungen ohne weitere Reinigung eingesetzt werden kann. Schmp. 94-96°C, (Lit.⁸⁰ 98-100°C).

14. 1,1'-Bis-(morpholinocarbonyl)-ferrocen (59)

Zu einer Lösung von 2.5 g (7.3 mmol) 58 in 50 ml wasserfreiem Toluol wurde bei 0°C eine Lösung von 2.5 g (29.2 mmol) Morpholin in 10 ml Toluol getropft. Die Lösung wurde auf Raumtemp. gebracht, 1 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Man versetzte den Rückstand mit 100 ml Methylenchlorid und 100 ml Wasser, schüttelte die Mischung kräftig durch und trennte die organische Phase ab. Nach Trock-

nen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak., kristallisierte man aus Toluol um. Ausb. 1.8 g (60%); orange-braune Nadelchen, Schmp. 172-173°C.

$C_{20}H_{24}FeN_2O_4$	Ber.	C 58.26	H 5.87	N 6.80
(412.3)	Gef.	C 58.46	H 5.82	N 6.89

15. Ferrocen-1,1'-bis-(chlormethylen-morpholinium-tetrafluoroborat) (60)

0.5 g (3.9 mmol) **59** wurden in 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst und bei Raumtemp. tropfenweise mit einer Lösung von 2.5 g (19.7 mmol) Oxalylchlorid in 5 ml Toluol versetzt. Nach 1 h wurde der entstandene Niederschlag über eine Fritte abgesaugt, gründlich mit Toluol und Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 0.55 g (87%); weinrotes hygroskopisches Pulver.

$C_{20}H_{24}Cl_4FeN_2O_2$	Ber.	C 46.00	H 4.63	N 5.37
(522.1)	Gef.	C 46.09	H 5.02	N 5.22

16. 3-Ethoxy-3-ferrocenyl-2-propen-1-yliden-N,N-dimethyliminium-tetrafluoroborat (67)

Man löste 0.85 g (3 mmol) **37** und 0.57 g (3 mmol) **62** in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid, rührte 3 h, destillierte das Lösungsmittel i.Vak. ab und wusch den Rückstand gründlich mit Ether. Ausb. 0.98 g (82%); dunkelrotes viskoses Öl.

$C_{17}H_{22}FeNOBF_4$
(399.0)

17. N-Phenyl-N-methyl-ferrocenylcarboxamid (68)

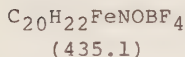
1.72 g (5.64 mmol) **103** wurden in 20 ml wasserfreiem THF gelöst und mit 0.24 g (5.64 mmol) Kaliumhydrid versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung tropfte man 0.85 g (5.64 mmol) Me-

thylidiodid in 5 ml THF zu, rührte 3 h bei Raumtemp. und versetzte das Gemisch mit 2 ml Ethanol. Die Lösung wurde mit 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Man chromatographierte den Rückstand über Kieselgel und isolierte nach Elution mit Methylenchlorid 0.54 g (32%) nicht umgesetztes **103**. Die nachfolgende Fraktion mit Essigester als Eluens ergab 1.13 g (63%) Rohprodukt, das aus Petrolether umkristallisiert wurde. Ausb. 0.74 g (41%); orange Nadeln, Schmp. 138-140°C.

$C_{18}H_{17}FeNO$	Ber.	C 67.73	H 5.37	N 4.39
(319.2)	Gef.	C 68.08	H 5.43	N 4.51

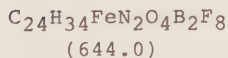
18. Ethoxy-ferrocenyl-methylen-N-phenyl-N-methyl-iminium-tetrafluoroborat (69)

Wie unter **16**. beschrieben aus 0.5 g (1.57 mmol) **68** und 0.3 g (1.57 mmol) **62**. Ausb. 0.60 g (88%); rotes Öl.



19. Ferrocen-1,1'-bis-(ethoxymethylen-morpholinium-tetrafluoroborat) (70)

Wie unter **16**. beschrieben aus 0.50 g (1.21 mmol) **59** und 0.46 g (2.42 mmol) **62**. Den Rückstand erhielt man auch nach mehrfachem Umfällen aus Acetonitril/Ether nicht analysenrein. Ausb. 0.47 g (60%); rotbraunes Pulver, Zers. ab 210°C.



20. 3-Ethoxy-3-ferrocenyl-(1,1-bismethylthio)-propenylium-tetrafluoroborat (71)

Man löste 0.5 g (1.5 mmol) **41** und 0.3 g (1.5 mmol) in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid, rührte 6 h bei Raumtemp., destillierte das Lösungsmittel i.Vak. ab und digerierte den Rückstand in 30 ml Ether. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0.60 g (81%); türkisfarbenes, hygroskopisches Pulver.

$C_{17}H_{21}FeO_2S_2BF_4$	Ber.	C 45.57	H 4.71
(448.1)	Gef.	C 44.80	H 4.67

21. Ferrocen-1-(3,3-bismethylthio-2-propen-1-on-1-yl)-1'-(1,1-bismethylthio-3-ethoxy-propen-3-ylium-tetrafluoroborat) (72)

0.48 g (1.0 mmol) **43** und 0.38 g (2.0 mmol) **62** wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde über eine Fritte abgesaugt, mit Ether gründlich gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.51 g (86%); grünes, stark hygroskopisches Pulver.

$C_{22}H_{27}FeO_2S_4BF_4$	Ber.	C 44.46	H 4.58
(594.4)	Gef.	C 43.50	H 4.69

22. Ferrocen-1,1'-bis-[(1,1-bismethylthio-3-ethoxy-propen-3-ylum)-tetrafluoroborat] (73)

Man löste 0.50 g (1.04 mmol) **43** und 0.40 g (2.08 mmol) **62** in 20 ml wasserfreiem Nitromethan, erwärmte 3 h auf 50°C und destillierte das Lösungsmittel i.Vak. ab. Der dunkle Rückstand, der nach Digerieren in Ether fest wurde, wurde über eine Fritte abgesaugt, gründlich mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.69 g (94%); türkisfarbene, glänzende, stark hygroskopische Plättchen, Zers. ab 150°C.

$C_{24}H_{32}FeO_2S_4B_2F_8$	Ber.	C 40.58	H 4.54
(710.3)	Gef.	C 40.58	H 4.53

23. 3-Morpholino-1-ferrocenyl-2-propen-1-yliden-morpholinium-tetrafluoroborat (75b)

1.50 g (5.7 mmol) **49** und 0.99 g (11.4 mmol) Morpholin wurden in 70 ml wasserfreiem Toluol gelöst und 2 h auf 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag (**75a**) abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.7 g (69%); lachsfarbene Plättchen, Schmp. 148-152°C (Zers.).

Das Rohprodukt von **75a** wurde in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen und 30 min. mit 10 ml gesättigter, wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung kräftig gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase, Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand aus Methylenchlorid/n-Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.88 g (32%); rote Prismen, Schmp. 153-154°C.

$C_{21}H_{27}ClFeN_2O_2BF_4$	Ber.	C 52.32	H 5.64	N 5.64
(482.1)	Gef.	C 52.10	H 5.37	N 5.66

24. 1,1'-Bis-[(1,3-bis-morpholino)-propen-1-ylum]-ferrocen (76)

Man löste 1.0 g (2.9 mmol) **52** und 1.0 g (11.5 mmol) Morpholin in 30 ml Ethanol und erhitzte 3 h unter Rückfluß zum Sieden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand in etwa 100 ml Ether digeriert. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, gründlich mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.30 g (67%); dunkelrote Mikrokristalle, Schmp. 139° (Zers.).

$C_{30}H_{44}Cl_2FeN_4O_4$	Ber.	C 55.31	H 6.81	N 8.60
(651.5)	Gef.	C 55.04	H 6.94	N 8.42

24. (3-Dimethylamino-1-ferrocenyl-2-propen-1-yliden)-N,N-dimethyliminium-tetrafluoroborat (77)

0.78 g (2.0 mmol) **48b** und 0.23 g (2.0 mmol) N,N-Dimethyltrimethylsilylamin wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. digerierte man den Rückstand mit Ether, filtrierte ab und kristallisierte mehrmals aus Methylenchlorid/n-Pentan um. Ausb. 0.19 g (31%); dunkelrote Mikrokristalle, Schmp. 74-75°C.

$C_{17}H_{22}FeN_2BF_4$
(397.0)

25. 3-Ferrocenyl-2-propen-1-yliden-dimethyliminium-tetrafluoroborat (82)

Wie unter **10b.** beschrieben aus 0.5 g (2.36 mmol) **81**, 1.0 g (6.52 mmol) Phosphorylchlorid und 1.6 g (21.90 mmol) wasserfreiem Dimethylformamid, unter Zugabe von 1 ml Eisessig und 10 ml gesättigter wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung. Ausb. 0.62 g (74%); weinrote Plättchen, Schmp. 130-131°C.

$C_{15}H_{18}FeNBF_4$	Ber.	C 50.75	H 5.11	N 3.95
(355.0)	Gef.	C 50.13	H 5.11	N 3.90

26. 3-Morpholino-3-ferrocenyl-2-propen-1-on (96)

Zu einer Lösung von 0.43 g (1 mmol) **75a** in 10 ml dest. Wasser gab man 2 ml einer gesättigten wässrigen Natriumcarbonatlösung. Nach 20 min Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert und aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (77%); goldgelbe Blättchen, Schmp. 96-97°C.

$C_{17}H_{19}FeNO_2$	Ber.	C 62.80	H 5.89	N 4.31
(325.2)	Gef.	C 62.68	H 6.01	N 4.20

27. 3-Anilino-1-ferrocenyl-2-propen-1-thion (99)

1.95 g (5 mmol) **48b** und 1.24 g (5 mmol) Natriumthiosulfat-Pentahydrat in 40 ml Methanol wurden 10 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, mit 0.47 g (5 mmol) Anilin versetzt und weitere 30 min erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt, an der Luft getrocknet und aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 1.30 g (75%); dunkelrote Nadeln mit grünlichem Oberflächenglanz, Schmp. 175-176°C.

$C_{19}H_{17}FeNS$	Ber.	C 65.72	H 4.93	N 4.03	S 9.23
(347.3)	Gef.	C 65.25	H 4.78	N 3.77	S 9.24

28. 1,1'-Bis-(3-anilino-2-propen-1-thion-1-yl)-ferrocen (100)

Wie unter **27.** beschrieben aus 1.19 g (2 mmol) **50b**, 0.99 g (4 mmol) Natriumthiosulfat-Pentahydrat und 0.37 g (4 mmol) Anilin in 50 ml Methanol. Ausb. 0.70 g (72%); dunkelrote Rhomben mit grünlichem Oberflächenglanz, Zers. ab 250°C (aus Toluol).

$C_{28}H_{24}FeN_2S_2$	Ber.	C 66.14	H 4.76	N 5.51	S 12.61
(508.5)	Gef.	C 66.50	H 4.81	N 5.33	S 12.36

29. Ferrocenylthioanilid (104)

2.00 g (6.55 mmol) **103** und 2.65 g (6.55 mmol) **45** in 50 ml wasserfreiem Dimethoxyethan wurden 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand über eine Säule chromatographiert (Kieselgel/Methylenchlorid), das Produkt aus der zweiten Fraktion isoliert und aus Chloroform/n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (48%); rote Nadeln, Schmp. 134-135°C.

$C_{17}H_{15}FeNS$	Ber.	C 63.56	H 4.71	N 4.36	S 9.98
(321.2)	Gef.	C 63.49	H 4.53	N 4.30	S 10.00

30. Methylthio-ferrocenyl-methylen-anilinium-triiodid (105b)

1.0 g (3.1 mmol) **104** und 2.2 g (15.6 mmol) Methyljodid in 50 ml Aceton wurden 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. fällte man den Rückstand mehrmals aus Methylenchlorid/n-Pentan um. Ausb. 0.40 g (18%); schwarze schillernde Nadeln, Schmp. 134°C.

$C_{18}H_{18}FeI_3NS$	Ber.	C 30.16	H 2.53	N 1.95
(717.0)	Gef.	C 30.50	H 2.60	N 1.65

31. 3-Ethylthio-3-ferrocenyl-2-propen-1-yliden-anilinium-tetrafluoroborat (107)

Man rührte 0.7 g (2 mmol) **99** und 0.4 g (2 mmol) **62** in 40 ml Methylenchlorid 2 h bei Raumtemp., engte die Lösung i.Vak. auf die Hälfte ein, überschichtete mit etwa 15 ml n-Pentan, saugte die ausgefallenen Kristalle ab und trocknete sie an der Luft. Ausb. 0.71 g (76%); grüne verfilzte metallisch glänzende Nadelchen, Schmp. 198-200°C.

$C_{21}H_{22}FeNSBF_4$	Ber.	C 54.46	H 4.79	N 3.02
(463.1)	Gef.	C 54.42	H 4.96	N 2.97

32. Ferrocen-1,1'-bis-(3-anilino-1-ethylthio-2-propen-1-ylidinium-tetrafluoroborat) (108)

Wie unter **31.** beschrieben aus 0.51 g (1 mmol) **48b** und 0.38 g (2 mmol) **62** in 40 ml Methylenchlorid. Ausb. 0.48 g (65%); olivgrüne Nadelchen, Zers. ab 170°C.

$C_{32}H_{34}FeN_2S_2B_2F_8$
(739.1)

33. 1-Chlor-1-ferrocenyl-3-dimethylamino-3-cyan-1-propen (109)

0.78 g (2 mmol) **48b** in 20 ml Methylenchlorid rührte man 1 h kräftig mit 0.39 g (6 mmol) Natriumcyanid in 5 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, wusch mit 10 ml Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittels i.Vak. ab. Das Rohprodukt, ein brauner Feststoff, konnte nicht umkristallisiert werden, da Zersetzung eintrat. Ausb. 0.52 g (79%); braunes Pulver, Schmp. 88-89°C.

$C_{16}H_{17}ClFeN_2$
(328.6)

34. 1-Chlor-1-ferrocenyl-3-dimethylamino-3-phenyl-1-propen (111)

Zu einer Suspension von 1.0 g (2.56 mmol) **48b** in 50 ml wasserfreiem THF gab man 1.7 ml (5.12 mmol) einer 3-molaren Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Ether und rührte die Mischung 6 h bei Raumtemp.. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen und über eine Säule mit Kieselgel filtriert. Ausb. 0.40 g (41%); orange Nadelchen, Schmp. 109-110°C.

$C_{20}H_{22}ClFeN$	Ber.	C 66.42	H 5.84	N 3.69
(367.7)	Gef.	C 66.24	H 5.61	N 3.82

35. 1-Phenyl-3(5)-ferrocenyl-pyrazol (113)

a) Eine Lösung von 1.00 g (3.6 mmol) **37** und 0.38 g (3.6 mmol) Phenylhydrazin in 30 ml Ethanol wurde 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.66 g (58%); orange-braune Nadeln, Schmp. 122°C.

b) 1.17 g (2 mmol) **48b** und 0.50 g (10 mmol) Hydrazinhydrat wurden in 50 ml Methylenchlorid 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt und gründlich mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, über Kieselgel filtriert und aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.14 g (21%); orange-braune Nadeln, Schmp. 122°C.

$C_{19}H_{16}FeN_2$	Ber.	C 69.51	H 4.91	N 8.54
(328.2)	Gef.	C 69.96	H 5.29	N 8.69

36. 2-Phenyl-4-ferrocenyl-pyrimidin (114)

a) Zu einer Lösung von Natriumethanolat in Ethanol (hergestellt aus 0.07 g (3 mmol) Natrium in 20 ml Ethanol) gab man 0.55 g (3 mmol) Phenylamidiniumhydrochlorid, rührte 10 min bei Raumtemp., versetzte mit 0.85 g (3 mmol) **37** in 30 ml Ethanol und erhitzte 5 h unter Rückfluß zum Sieden. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abdestilliert und der Rückstand über eine Säule chromatographiert (Kieselgel/Essigester). Das Produkt wurde aus der ersten Fraktion isoliert und aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.51 g (50%); orange quadratische Plättchen, Schmp. 124-125°C.

b) Eine Lösung von 0.07 g (3 mmol) Natrium in 20 ml Ethanol wurde mit 0.55 g (3 mmol) Phenylamidiniumhydrochlorid versetzt und nach Zugabe von 0.39 g (1 mmol) **48b** in 20 ml Ethanol 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, über Kieselgel filtriert und aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.06 g (18%); orange Plättchen, Schmp. 124-125°C.

$C_{20}H_{16}FeN_2$	Ber.	C 70.61	H 4.74	N 8.23
(340.2)	Gef.	C 70.61	H 4.91	N 8.06

37. 2-Amino-4-ferrocenyl-pyrimidin (115)

a) Wie unter **36a.** beschrieben aus 0.07 g (3 mmol) Natrium, 0.29 g (3 mmol) Guanidinhydrochlorid und 0.85 g (3 mmol) **37.** Das Produkt wurde aus der zweiten Fraktion der Chromatographie isoliert und aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.48 g (57%); orange Nadelchen, Schmp. 177-178°C.

b) Wie unter **36b.** beschrieben aus 0.07 g (3 mmol) Natrium, 0.29 g (3 mmol) Guanidinhydrochlorid und 0.39 g (1 mmol) **48b** in 50 ml Ethanol. Ausb. 0.08 g (29%); orange Nadelchen, Schmp. 177-178°C.

$C_{14}H_{13}FeN_3$	Ber.	C 60.24	H 4.69	N 15.05
(279.1)	Gef.	C 60.15	H 4.80	N 14.77

38. [(3-Chlor-3-ferrocenyl-2-propen-1-yliden)-N,N-dimethyliminium]-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (118)

Eine filtrierte Lösung von 0.42 g (2 mmol) **117** in 20 ml Wasser wurde innerhalb von 15 min zu 0.78 g (2 mmol) **48b** in 40 ml Acetonitril getropft. Man rührte noch etwa 10 min, saugte den Niederschlag ab, wusch gründlich mit Wasser und wenig Acetonitril nach und trocknete im Exsiccator über Phosphorpentoxid. Das Produkt konnte wegen Zersetzung nicht umkristallisiert werden. Ausb. 0.85 g (84%); türkisfarbenes Pulver, Schmp. > 250°C.

$C_{27}H_{21}ClFeN_5$	Ber.	C 63.99	H 4.18	N 13.82
(506.8)	Gef.	C 64.49	H 4.08	N 13.38

39. Ferrocen-1,1'-bis-[(3-chlor-1-dimethylamino-propen-1-ylid)ium)-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid] (119)

Wie unter 38. beschrieben aus 0.59 g (1 mmol) **50b** und 0.42 g (2 mmol) **117**. Ausb. 0.60 g (72%); türkisfarbenes Pulver, Schmp. > 300°.

$C_{44}H_{32}Cl_2FeN_{10}$ (827.6)	Ber.	C 63.86	H 3.90	N 16.93
	Gef.	C 63.68	H 3.52	N 15.23

40. [(3-Morpholino-1-ferrocenyl-2-propen-1-yliden)-morpholinium]-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (120)

Wie unter 38. beschrieben aus 0.30 g (0.7 mmol) **75a** und 0.15 g (0.7 mmol) **117**. Ausb. 0.33 g (78%); grünes Pulver, Schmp. > 250°C.

$C_{33}H_{31}FeN_6O_2$ (599.5)	Ber.	C 66.12	H 5.21	N 14.02
	Gef.	C 66.18	H 5.18	N 14.17

41. [(3-Chlor-3-dimethylamino-2-propen-1-yliden)-N,N-dimethyliminium]-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid (121)

Wie unter 38. beschrieben aus 0.49 g (2 mmol) **86** und 0.42 g (2 mmol) **117**. Ausb. 0.60 g (82%); grüne Nadeln, Schmp. 191-192°C (aus Acetonitril).

$C_{19}H_{18}ClN_6$ (365.8)	Ber.	C 62.39	H 4.96	N 22.97
	Gef.	C 62.74	H 5.18	N 22.71

42. 1-Chlor-1-ferrocenyl-4,4-dicyan-1,3-butadien (122a)

Zu einer Lösung von 1.01 g (2.6 mmol) **48b** und 0.17 g (2.6 mmol) Malodinitril in 30 ml Methylenchlorid gab man 0.26 g (2.6 mmol) Triethylamin, rührte 30 min bei Raumtemp. und destillierte das Lösungsmittel i.Vak. ab. Der Rückstand

wurde über eine Säule chromatographiert (Kieselgel/Methylenchlorid), das Lösungsmittel von der ersten Fraktion i.Vak. abdestilliert und der Rückstand durch langsames Eindunsten einer konzentrierten Lösung in Ether zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.30 g (36%); blau-violette Nadelchen, Schmp. 148-149°C (Lit.^{114f} 148-149°C).

43. 1-Chlor-1-ferrocenyl-4-cyan-4-methoxycarbonyl-1,3-butadien (122b)

Wie unter 42. beschrieben aus 0.78 g (2 mmol) **48b**, 0.26 g (2 mmol) Cyanessigsäuremethylester und 0.20 g (2 mmol) Triethylamin. Ausb. 0.30 g (54%); violette Nadelchen, Schmp. 147-148°C (Lit.^{114f} 149-150°C).

44. 1-Chlor-1-ferrocenyl-4-tetrachlorcyclopentadienyliden-1,3-butadien (122c)

Wie unter 42. beschrieben aus 0.78 g (2 mmol) **48b**, 0.41 g (2 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien und 0.20 g (2 mmol) Triethylamin. Ausb. 0.29 g (32%); blaue Nadelchen, Schmp. 167-168°C.

$C_{18}H_{11}Cl_5Fe$	Ber.	C 46.96	H 2.41
(460.4)	Gef.	C 47.12	H 2.60

45. 1-Chlor-1-ferrocenyl-4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-yliden)-1,3-butadien (122d)

Wie unter 42. beschrieben aus 0.98 g (2.5 mmol), 0.43 g (2.5 mmol) 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und 0.25 g Triethylamin. Ausb. 0.28 g (26%); blaue Nadelchen, Schmp. 125-126°C (aus n-Hexan).

$C_{23}H_{19}ClFeN_2O$	Ber.	C 64.15	H 4.45	N 6.50
(430.7)	Gef.	C 63.99	H 4.58	N 6.29

**46. 1-Chlor-1-ferrocenyl-4-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-
1,3-butadien (122e)**

Wie unter **42.** beschrieben aus 0.78 g (2 mmol) **48b**, 0.29 g (2 mmol) Indan-1,3-dion und 0.20 g (2 mmol) Triethylamin. Ausb. 0.30 g (37%); blau-grüne Würfel, Schmp. 137°C (aus n-Hexan).

C ₂₂ H ₁₅ ClFeO ₂ (402.7)	Ber.	C 65.62	H 3.75
	Gef.	C 65.74	H 3.69

**47. 1-Dimethylamino-1-ferrocenyl-4,4-dicyan-1,3-butadien
(123a)**

a) Das Lösungsmittel der zweiten Fraktion der Chromatographie von **42.** wurde i.Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.22 g (26%); orange-rote verfilzte Nadelchen, Zers. ab 220°C.

b) 0.32 g (1.0 mmol) **122a** und 0.18 g (1.5 mmol) N,N-Dimethyltrimethylsilylamin wurden in 20 ml Ether 2 h bei Raumtemp. gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (76%); orange-rote verfilzte Nadelchen, Zers. ab 220°C. Die hergestellte Verbindung ist mit der unter a) erhaltenen nach Mischschmelzpunkt und spektroskopischen Daten (siehe Tab. 32) identisch.

C ₁₈ H ₁₇ FeN ₃ (331.2)	Ber.	C 65.28	H 5.17	N 12.69
	Gef.	C 65.32	H 5.14	N 12.58

**48. 1-Dimethylamino-1-ferrocenyl-4-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-
1,3-butadien (123b)**

Das Lösungsmittel der zweiten Fraktion der Chromatographie von **46.** wurde i.Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.26 g (32%); rote Rhomben,

Schmp. 109-110°C.

$C_{24}H_{21}FeNO_2$	Ber.	C 70.07	H 5.14	N 3.41
(411.3)	Gef.	C 70.11	H 5.03	N 3.71

49. 1-Pyrrolidino-1-ferrocenyl-4,4-dicyan-1,3-butadien (124)

Zu einer Lösung von 0.64 g (2 mmol) **122a** in 20 ml Ether tropfte man bei Raumtemp. innerhalb von 5 min 0.28 g (4 mmol) Pyrrolidin in 5 ml Ether, rührte die Reaktionslösung 10 min, saugte den Niederschlag ab, wusch mit Wasser, trocknete und kristallisierte aus Cyclohexan/Chloroform um. Ausb. 0.58 g (81%); orange-rote verfilzte Nadelchen, Zers. ab 240°C.

$C_{20}H_{19}FeN_3$	Ber.	C 67.24	H 5.36	N 11.76
(357.2)	Gef.	C 67.04	H 5.38	N 11.71

50. 1-Dimethylamino-3-ferrocenyl-4,4-dicyan-1,3-butadien (126)

1.00 g (3.6 mmol) **125** und 1.74 g (10.0 mmol) **36** wurden unter ständigem Abdestillieren von tert-Butylalkohol etwa 1 h auf 120-130°C erhitzt. Nach Abkühlen nahm man den Rückstand in Methylenchlorid auf und chromatographierte über eine Säule (Kieselgel/Methylenchlorid). Die erste Fraktion enthielt 0.11 g (11%) Edukt **125**, aus der zweiten isolierte man das Rohprodukt, das aus Toluol umkristallisiert wurde. Ausb. 1.03 g (83%); rote Kuben, Schmp. 179-179.5°C.

$C_{18}H_{17}FeN_3$	Ber.	C 65.28	H 5.17	N 12.69
(331.2)	Gef.	C 64.99	H 5.29	N 12.49

51. 1,1'-Bis-(1-chlor-4,4-dicyan-1,3-butadien-1-yl)-ferrocen (127)

Man erhitzte 0.59 g (1.0 mmol) **50b**, 0.15 g (2.3 mmol) Malodinitril und 0.23 g (2.3 mmol) Triethylamin in 15 ml Eisessig

10 min unter Rückfluß zum Sieden, saugte nach Abkühlen den Niederschlag ab und kristallisierte aus Cyclohexan um. Ausb. 0.28 g (61%); violette Nadeln, Schmp. $>300^{\circ}\text{C}$, (Lit.^{114f} 250°C , Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{FeN}_4$	Ber.	C 57.55	H 2.63
(459.1)	Gef.	C 57.75	H 2.62

52. 1,1'-Bis-(1-chlor-4-tetrachlorcyclopentadienyliden-1,3-butadien-1-yl)-ferrocen (128)

Wie unter 51. beschrieben aus 0.59 g (1 mmol) 50b, 0.41 g (2 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien und 0.20 g (2 mmol) Triethylamin. Ausb. 0.31 g (45%); blau schimmernde Nadelchen, Schmp. $> 300^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{Cl}_{10}\text{Fe}$	Ber.	C 42.50	H 1.65
(734.8)	Gef.	C 42.68	H 1.67

53. 1-Ethoxy-1-ferrocenyl-4,4-dicyan-1,3-butadien (129a)

Wie unter 42. beschrieben aus 0.80 g (2 mmol) 67, 0.13 g (2 mmol) Malodinitril und 0.20 g (2 mmol) Triethylamin. Ausb. 0.22 g (33%); rot-violette Nadelchen, Schmp. $137-138^{\circ}\text{C}$ (aus n-Hexan).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeN}_2\text{O}$	Ber.	C 65.08	H 4.85	N 8.43
(332.2)	Gef.	C 64.33	H 4.88	N 7.90

54. 1-Ferrocenyl-4,4-dicyan-1,3-butadien (129b)

Wie unter 42. beschrieben aus 0.71 g (2 mmol), 0.13 g (2 mmol) Malodinitril und 0.20 g (2 mmol) Triethylamin. Ausb. 0.42 g (73%); blau-violette Nadelchen, Schmp. $139-140^{\circ}\text{C}$ (aus n-Hexan).

$C_{16}H_{12}FeN_2$	Ber.	C 66.70	H 4.20	N 9.72
(288.2)	Gef.	C 67.41	H 4.35	N 8.92

55. (1-Ethylthio-1-ferrocenyl-4,4-dicyan)-1,3-butadien (129c)

Wie unter 42. beschrieben aus 0.46 g (1 mmol) 107, 0.07 g (1.1 mmol) Malodinitril und 0.11 g (1.1 mmol) Triethylamin. Ausb. 0.08 g (23%); grüne verfilzte Nadelchen, Schmp. 128-129°C (aus n-Hexan).

$C_{18}H_{16}FeN_2S$	Ber.	C 62.08	H 4.63	N 8.04	S 9.21
(348.2)	Gef.	C 61.65	H 4.86	N 8.02	S 9.11

56. (1-Ethoxy-1-ferrocenyl-6,6-dicyan)-1,3,5-hexatrien (130)

Wie unter 42. beschrieben aus 0.85 g (2 mmol) 64, 0.13 g (2 mmol) Malodinitril und 0.20 g (2 mmol) Triethylamin. Ausb. 0.12 g (17%); bronzefarbene metallisch glänzende Plättchen, Schmp. 131-132°C (aus n-Hexan).

$C_{20}H_{18}FeN_2O$	Ber.	C 67.06	H 5.06	N 7.82
(358.20)	Gef.	C 66.62	H 5.13	N 8.37

57. [1-Chlor-1-(4-methoxy-phenyl)-4,4-dicyan]-1,3-butadien (133)

Wie unter 42. beschrieben aus 1.80 g (5.77 mmol) 90, 0.38 g (5.77 mmol) Malodinitril und 0.58 g (5.77 mmol) Triethylamin. Ausb. 0.65 g (46%); gelbe Nadeln, Schmp. 163°C (aus n-Hexan).

$C_{13}H_9ClN_2O$	Ber.	C 63.80	H 3.68	N 11.45
(244.67)	Gef.	C 63.58	H 3.71	N 11.47

58. [1-Chlor-1-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-4,4-dicyan]-1,3-butadien (134)

Wie unter **42.** beschrieben aus 0.80 g (2.46 mmol) **94**, 0.16 g (2.46 mmol) Malodinitril und 0.25 g (2.46 mmol) Triethylamin in 20 ml Methylenchlorid. Ausb. 0.32 g (51%); rot-violette Nadeln, Schmp. 202-203°C.

$C_{14}H_{12}ClN_3$	Ber.	C 65.25	H 4.69	N 16.31
(257.7)	Gef.	C 64.99	H 4.53	N 16.50

59. (1-Chlor-1-dimethylamino-4,4-dicyan)-1,3-butadien (137)

Wie unter **42.** beschrieben aus 0.74 g (3 mmol) **86**, 0.20 g (3 mmol) Malodinitril und 0.30 g (3 mmol) Triethylamin in 20 ml Methylenchlorid. Ausb. 0.31 g (57%); gelbe Nadeln, Schmp. 124-125°C (aus n-Hexan).

$C_8H_8ClN_3$	Ber.	C 52.91	H 4.44	N 23.14
(181.6)	Gef.	C 52.45	H 4.69	N 22.96

60. [1,1'-Bis-(chloracetyl)]-ferrocen (147)

Zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1.51 g (36 mmol) Diazomethan und 3.64 g (36 mmol) Triethylamin in 200 ml Ether tropfte man innerhalb von 30 min 5.60 g (18 mmol) **58** in 200 ml Ether, entfernte das Kühlbad und rührte 14 h unter Lichtausschluß bei Raumtemp., wobei das Bis-diazoketon **148** ausfiel. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 0°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 1 h 50 ml (0.6 mol) konzentrierte Salzsäure zugetropft. Unter Gasentwicklung (N_2) entstand eine homogene Lösung, von der die Etherphase abgetrennt und die wässrige Phase 16 h kontinuierlich mit etwa 200 ml Ether extrahiert wurde. Man wusch die vereinigten Etherphasen mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und Wasser neutral, trocknete sie über Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel

i.Vak. ab und kristallisierte aus n-Hexan/Chloroform um. Ausb. 3.7 g (61%); rote Nadeln, Schmp. 119-120°C.

$C_{14}H_{12}Cl_2FeO_2$	Ber.	C 49.60	H 3.57
(339.0)	Gef.	C 49.61	H 3.58

61. [1,1'-Bis-(bromacetyl)]-ferrocen (149)

Wie unter 60. beschrieben aus 1.51 g (36 mmol) Diazomethan, 3.64 g (36 mmol) Triethylamin, 5.6 g (18 mmol) 58 und 30 ml (0.4 mol) konz. wässriger Bromwasserstofflösung. Ausb. 1.3 g (17%); rote Nadeln, Schmp. 90-91°C.

$C_{14}H_{12}Br_2FeO_2$	Ber.	C 39.30	H 2.83
(427.9)	Gef.	C 40.00	H 2.85

62. [1,1'-Bis-(thiocyanatoacetyl)]-ferrocen (150)

Zu einer Lösung von 0.87 g (10 mmol) Kaliumthiocyanat in 30 ml Ethanol tropfte man bei 50°C innerhalb von 10 min 0.26 g (1 mmol) 148 in 20 ml Aceton und erhitze 2 h unter Rückfluß zum Sieden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Rückstand nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. aus n-Hexan/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (85%); lachsfarbene verfilzte Nadelchen, Schmp. 166-167°C.

$C_{16}H_{12}FeN_2O_2S_2$	Ber.	C 50.01	H 3.15	N 7.29	S 18.18
(384.3)	Gef.	C 49.51	H 3.20	N 7.28	S 18.20

63. [1,1'-Bis-(N,N-dimethyl-dithio-carbamato-acetyl)]-ferrocen (151)

Wie unter 62. beschrieben aus 2.82 g (20.0 mmol) Natrium-N,N-

dimethyl-dithiocarbamat-hydrat in 30 ml Ethanol und 2.0 g (5.9 mmol) **148** in 30 ml Aceton. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 2.65 g (88%); orange Nadelchen, Schmp. 188-190°C (Zers.).

$C_{20}H_{24}FeN_2O_2S_4$	Ber.	C 47.24	H 4.76	N 5.51	S 25.22
(508.5)	Gef.	C 47.08	H 4.66	N 5.47	S 25.19

64. [1,1'-Bis-(O-ethyl-dithiocarbonato-acetyl)]-ferrocen (152)

Wie unter **62.** beschrieben aus 1.0 g (6.25 mmol) Kalium-ethyl-xanthogenat in 20 ml Ethanol und 0.84 g (2.48 mmol) **148** in 20 ml Aceton. Ausb. 0.65 g (51%); rot-braune Plättchen, Schmp. 122-123°C (aus Cyclohexan/Chloroform).

$C_{20}H_{22}FeO_4S_4$	Ber.	C 47.06	H 4.34	S 25.12
(510.5)	Gef.	C 47.03	H 4.29	S 25.13

65. Ferrocen-[1,1'-bis-(2-dimethylamino-1,3-dithiolium-4-yl-tetrafluoroborat)] (153)

1.0 g (2.2 mmol) Tetraphosphordekasulfid und 0.6 ml (3.4 mmol) 50 proz. wässrige Tetrafluoroborsäure in 25 ml Eisessig wurden 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man kühlte die Lösung langsam auf Raumtemp. ab, filtrierte den Niederschlag ab, wusch mit Ethanol und Ether und kristallisierte aus Eisessig um. Ausb. 1.05 g (82%); rot-orange Nadeln, Zers. ab 240°.

$C_{20}H_{22}FeN_2S_4B_2F_8$	Ber.	C 37.07	H 3.42	N 4.32
(648.1)	Gef.	C 37.29	H 3.56	N 4.05

66. 1,1'-Bis-(2-dicyanmethylen-1,3-dithiol-4-yl)-ferrocen (154)

0.65 g (1 mmol) **153**, 0.13 g (2 mmol) Malodinitril und 0.20 g

(2 mmol) Triethylamin in 30 ml 1,2-Dichlorethan wurden 14 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtrierte den Niederschlag ab, trocknete und kristallisierte aus Aceton um. Ausb. 0.38 g (74%); orange-rote Mikrokristalle, Zers. ab 300°C.

$C_{20}H_{10}FeN_4S_4$	Ber.	C 51.36	H 1.96	N 10.89	S 24.93
(514.4)	Gef.	C 51.14	H 2.33	N 10.62	S 24.93

67. [1,1'-Bis-(1,3-dithiol-2-thion-4-yl)]-ferrocen (155)

Durch eine Suspension von 2.60 g (4 mmol) **153** in 100 ml wasserfreiem Pyridin wurde bei Raumtemp. 30 min ein kräftiger Strom Schwefelwasserstoff geleitet. Die anfänglich dunkle Mischung hellte sich im Verlauf der Reaktion auf, es bildete sich ein dunkelroter Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet und aus Aceton umkristallisiert wurde. Ausb. 1.20 g (67%); rot-orange Mikrokristalle, Schmp. 245-247°C.

$C_{16}H_{10}FeS_6$	Ber.	C 42.67	H 2.24	S 42.70
(450.5)	Gef.	C 42.97	H 2.60	S 42.78

68. Ferrocen-[1,1'-bis-(2-ethylthio-1,3-dithiolium-4-yl)-tetrafluoroborat] (156)

Man rührte 0.90 g (2 mmol) **155** und 0.76 g (4 mmol) **62** in 60 ml wasserfreiem Methylenchlorid 4 h bei Raumtemp., engte die klare dunkelrote Lösung auf 20 ml ein, überschichtete sie vorsichtig mit etwa 20 ml Pentan und ließ sie 16 h im Kühlschrank stehen. Ausb. 2.48 g (91%); dunkelrote Nadeln, Schmp. 127-128°C.

$C_{20}H_{20}FeS_6B_2F_8$	Ber.	C 35.21	H 2.95
(682.2)	Gef.	C 34.87	H 2.80

69. Ferrocen-[1,1'-bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,3-dithiolium-4-yl-tetrafluoroborat] (157)

0.68 g (1 mmol) **156** und 0.60 g (5 mmol) N,N-Dimethylanilin in 10 ml Eisessig wurden nach Zusatz von 0.3 ml Pyridin 10 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, der Niederschlag nach Abkühlen auf Raumtemp. abgesaugt, mit wenig kaltem Eisessig und viel Ether gewaschen, getrocknet und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb. 0.51 g (64%); dunkelrote hygroskopische Plättchen, Zers. ab 270°C.

$C_{32}H_{30}FeN_2S_4B_2F_8 \cdot H_2O$	Ber.	C 46.97	H 3.93	N 3.42
(800.3)	Gef.	C 46.98	H 4.19	N 3.26

70. Ferrocen-[1,1'-bis-(1,3-dithiolium-4-yl-tetrafluoroborat)] (159)

Man gab zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 1.20 g (1.85 mmol) **153** in 30 ml wasserfreiem Methanol portionsweise unter kräftigem Rühren 0.68 g (18.00 mmol) Natriumtetrahydroborat, erwärmte die Mischung nach 1 h auf Raumtemp. und rührte noch 3 h. Nach Zugabe von 20 ml Wasser und 100 ml Ether wurde die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Das zurückgebliebene orange-braune Öl **158** nahm man in 10 ml Acetonitril auf, kühlte auf 0°C und versetzte tropfenweise mit 0.63 ml (3.50 mmol) 50 proz. wässriger Tetrafluoroborsäure. Nach Zugabe von 20 ml Ether wurde kräftig gerührt, der Niederschlag über eine Stickstoffritze abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0.28 g (27%); dunkelrotes Pulver, das sich beim Umkristallisieren zersetzt, Schmp. 170-171°C.

$C_{16}H_{12}FeS_4B_2F_8$	Ber.	C 34.20	H 2.15
(562.1)	Gef.	C 35.07	H 2.70

71. Umsetzung von 159 mit Hünig-Base

Zu einer Lösung von 0.46 g (0.82 mmol) **159** in wasserfreiem Acetonitril tropfte man bei etwa 5°C 1.00 g (8.20 mmol) Hünig-Base in 5 ml Acetonitril, rührte die Lösung 30 min bei Raumtemp., filtrierte den Niederschlag ab und wusch mit Acetonitril und Ether nach. Ausb. 0.52 g; dunkelbraunes Pulver, Schmp. > 300°C.

$(C_{16}H_{10}FeS_4)_n$	Ber.	C 49.74	H 2.61
$(394.4)_n$	Gef.	C 47.72	H 3.48
$(C_{16}H_{10}FeS_4)_n \cdot 2H_2O$	Ber.	C 47.52	H 2.99

72. 2-(Ferrocenylmethylen)-1,3-benzodithiol (169a)

Zu einer auf -50°C gekühlten Suspension von 1.00 g (2.0 mmol) **167b** in 50 ml wasserfreiem THF tropfte man 1.31 ml (2.1 mmol) einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung, gab nach 20 min 0.44 g (2.0 mmol) **78a** zu, erwärmte langsam auf Raumtemp. und rührte noch 1 h. Die Mischung wurde mit 50 ml einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung versetzt, die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Man chromatographierte das orange Öl über eine Säule (Kieselgel/Methylenchlorid), isolierte das Produkt aus der ersten Fraktion und kristallisierte aus n-Hexan um. Ausb. 0.53 g (76%); orange-braune Plättchen, Schmp. 153-154°C.

$C_{18}H_{14}FeS_2$	Ber.	C 61.79	H 4.03	S 18.31
(350.3)	Gef.	C 61.73	H 4.09	S 18.32

73. 2-(Ferrocenylmethylen)-4,5-(bis-methoxycarbonyl)-1,3-dithiol (169b)

Wie unter 72. beschrieben aus 1.58 g (3 mmol) **167d**, 1.92 ml (3 mmol) einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung in Hexan und 0.60 g

(3 mmol) **78a** in 50 ml wasserfreiem THF. Ausb. 0.52 g (54%); orange verfilzte Nadelchen, Schmp. 101-102°C.

$C_{16}H_{16}FeO_4S_2$	Ber.	C 51.93	H 3.87
(392.3)	Gef.	C 52.49	H 4.03

74. 1-Ferrocenyl-4-(1,3-benzodithiol-2-yliden)-1,3-butadien
(170a)

Wie unter **72.** beschrieben aus 2.46 g (4.9 mmol) **167b**, 3.07 ml (4.9 mmol) einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung und 0.80 g (3.3 mmol) **97** in 70 ml wasserfreiem THF. Ausb. 0.90 g (49%); orange Nadeln, Schmp. 127-128°C.

$C_{20}H_{16}FeS_2$	Ber.	C 63.83	H 4.26	S 17.02
(376.3)	Gef.	C 63.43	H 4.28	S 16.98

75. 1-Chlor-1-ferrocenyl-4-(1,3-benzodithiol-2-yliden)-
1,3-butadien (170b)

Wie unter **72.** beschrieben aus 2.75 g (5.5 mmol) **167b**, 3.44 ml (5.5 mmol) einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung in Hexan und 1.0 g (3.7 mmol) **49** in 50 ml wasserfreiem THF. Ausb. 1.70 g (72%); orange Plättchen, Schmp. 147-148°C.

$C_{20}H_{15}ClFeS_2$	Ber.	C 58.54	H 3.68	S 15.62
(410.8)	Gef.	C 58.31	H 3.54	S 15.69

76. (1-Ethylthio-2-ferrocenyl-1-yliden-morpholinium)-tetra-
fluoroborat (173)

Man rührte 1.0 g (3.6 mmol) **172** und 0.72 g (3.6 mmol) **62** in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid 14 h bei Raumtemp., destillierte das Lösungsmittel i.Vak. ab, versetzte den Rückstand mit Ether, brachte ihn durch Reiben zur Kristallisation, saugte ab und fällte aus Methylenchlorid/Ether um. Ausb. 1.47 g

(92%); gelbes Pulver, Schmp. 118-119°C.

$C_{18}H_{24}FeNOSBF_4$	Ber.	C 48.57	H 5.43	N 3.15
(445.1)	Gef.	C 48.21	H 5.36	N 3.07

77. 1-Methylthio-1-morpholino-2-ferrocenyl-ethylen (174)

Eine Suspension von 0.60 g (1.8 mmol) **172** und 0.20 g (1.8 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat in 30 ml wasserfreiem THF wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit 0.27 g (1.8 mmol) Methyljodid in 5 ml wasserfreiem THF versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Kaliumjodid über eine Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. **174** fiel als gelb-braunes Öl an, das langsam durchkristallisierte und wegen Zersetzung nicht gereinigt werden konnte. Ausb. 0.48 g (76%); gelbes Pulver, Schmp. 58-60°C.

$C_{17}H_{21}FeNOS$	Ber.	C 59.48	H 6.17	N 4.08	S 9.34
(348.2)	Gef.	C 58.90	H 5.90	N 3.80	S 8.61

78. CT-Komplex (179) aus 169a und Iod

Man tropfte zu einer Lösung von 0.30 g (0.9 mmol) **169a** in 20 ml Toluol bei Raumtemp. 0.11 g (0.45 mmol) Iod in 5 ml Toluol, rührte 15 min, filtrierte den Niederschlag ab und wusch mit Toluol und Ether nach. Ausb. 0.15 g (21%); schwarzes Pulver, Schmp. 103°C.

$C_{18}H_{14}FeS_2I_{3.67}$	Ber.	C 26.47	H 1.72	S 7.84
(815.5)	Gef.	C 26.73	H 1.71	S 8.05

79. CT-Komplex (180) aus 169a und Iod

Zu einer Lösung von 0.44 g (1.8 mmol) Iod in 20 ml Toluol tropfte man bei Raumtemp. 0.3 g (0.9 mmol) **169a** in 10 ml Tolu-

ol, rührte 15 min, filtrierte den Niederschlag ab und wusch mit Toluol und Ether nach. Ausb. 0.63 g (74%); blau-schwarzes Pulver, Schmp. 121°C.

$C_{18}H_{14}FeS_2I_5$	Ber.	C 21.93	H 1.42	S 6.50
(984.8)	Gef.	C 22.28	H 1.49	S 6.54

80. 2-Dimethylamino-4-ferrocenyl-thiazol (181)

1.31 g (5 mmol) **143** und 0.52 g (5 mmol) N,N-Dimethylthioharnstoff in 50 ml Ethanol wurden 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. goß man das Reaktionsgemisch auf 50 ml Wasser, gab 5 ml 2 n Natronlauge zu, filtrierte den Niederschlag ab, wusch mit Wasser nach und kristallisierte aus n-Hexan um. Ausb. 0.54 g (35%); orange Nadelchen, Schmp. 151-152°C.

$C_{15}H_{16}FeN_2S$	Ber.	C 57.89	H 5.18	N 8.87	S 10.39
(312.2)	Gef.	C 57.83	H 5.18	N 9.00	S 10.30

81. [1,1'-Bis-(2-dimethylamino-thiazol-4-yl)]-ferrocen (182)

Wie unter **80.** beschrieben aus 1.48 g (4.37 mmol) **147** und 0.91 g (8.74 mmol) N,N-Dimethylthioharnstoff in 60 ml Ethanol. Ausb. 1.26 g (66%); orange verfilzte Nadelchen, Schmp. 191-192°C (aus Toluol oder Acetonitril).

$C_{20}H_{22}FeN_4S_2$	Ber.	C 54.80	H 5.06	N 12.78	S 14.65
(438.4)	Gef.	C 54.91	H 5.07	N 12.75	S 14.63

82. 2-Dimethylamino-4-ferrocenyl-5-tricyanvinyl-thiazol (183)

Zu einer Lösung von 0.31 g (1 mmol) in 30 ml Acetonitril tropfte man bei -20°C 0.13 g (1 mmol) TCNE in 5 ml Acetonitril, brachte die Reaktionslösung langsam auf Raumtemp. und rührte 1 h. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abdestilliert, der

Rückstand über eine Säule chromatographiert (Kieselgel/Methylenchlorid), das Produkt aus der dritten Fraktion isoliert und aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 0.27 g (65%); bronzefarbene Plättchen, Schmp. 217-218°C.

$C_{20}H_{15}FeN_5S$ Ber. 413.040 Gef. 413.036 (MS)

83. [2-(2-Dimethylamino-4-ferrocenyl-5-thiazolyl)- 4,5-bis-methylthio]-1,3-dithiolium-tetrafluoroborat (188)

0.31 g (1 mmol) **181** und 0.33 g (1 mmol) **187** in 20 ml Acetonitril wurden 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach Abkühlen auf Raumtemp. mit 10 ml Ether versetzt, der Niederschlag abgesaugt und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Trotz wiederholtem Umkristallisieren wurde **188** nicht analysenrein erhalten. Ausb. 0.46 g (78%); grüne metallisch glänzende Nadeln, Schmp. 169-170°C.

$C_{20}H_{21}FeN_2S_5BF_4$
(592.4)

84. Ferrocen-1,1'-bis-[2-dimethylamino-5-(4,5-bismethylthiolium-tetrafluoroborat)-thiazol-4-yl] (189)

Wie unter **83.** beschrieben aus 0.44 g (1 mmol) **182** und 0.66 g (2 mmol) **187** in 100 ml Acetonitril. Ausb. 0.41 g (41%); grüne metallisch glänzende Würfel, Zers. ab 210°C.

$C_{30}H_{32}FeN_4S_{10}B_2F_8$	Ber.	C 36.10	H 3.22	N 5.61
(998.6)	Gef.	C 36.05	H 3.51	N 5.85

85. Ferrocen-[1,1'-bis-(2-dimethylamino-5-methylen-N,N-dimethyliminium-tetrafluoroborat)-thiazol-4-yl] (191)

Wie unter **25.** beschrieben aus 2.00 ml (25.8 mmol) Dimethylformamid, 0.30 ml (3.3 mmol) Phosphorylchlorid und 0.50 g

(1.1 mmol) **182**. Ausb. 0.28 g (35%); feine rote Nadelchen, Zers. ab 190°C (aus Methylenchlorid/n-Pentan).

$C_{26}H_{34}FeN_6S_2B_2F_8$	Ber.	C 43.12	H 4.73	N 11.60
(724.2)	Gef.	C 41.37	H 4.50	N 11.62

86. CT-Komplex (194) aus 182 und Iod

0.22 g (0.5 mmol) **182** in 60 ml Toluol tropfte man zu einer Lösung von 0.25 g (1 mmol) Iod in 20 ml Toluol, rührte 15 min bei Raumtemp., filtrierte den Niederschlag ab und wusch gründlich mit Toluol und Ether nach. Ausb 0.35 g (69% bezogen auf **182**); rotes Pulver, Zers. ab 200°C.

$C_{20}H_{22}FeI_5N_4S_2$	Ber.	C 23.78	H 2.20	N 5.58
(1010.2)	Gef.	C 23.98	H 2.16	N 5.98

87. CT-Komplex (195) aus 181 und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon

Wie unter **86**. beschrieben aus 0.31 g (1 mmol) **181** in 30 ml Toluol und 0.23 g (1 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon in 10 ml Toluol. Ausb. 0.30 g (39% bezogen auf **181**); türkisfarbenes Pulver, Zers. ab 175°C.

$C_{31}H_{16}Cl_4FeN_6O_4S$	Ber.	C 48.59	H 2.11	N 10.97
(766.2)	Gef.	C 47.49	H 2.44	N 10.73

88. CT-Komplex (196) aus 182 und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon

Wie unter **86**. beschrieben aus 0.22 g (0.5 mmol) **182** und 0.23 g (1.0 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon in 80 ml Toluol. Ausb. 0.32 g (72% bezogen auf **182**); türkisfarbenes Pulver, Zers. ab 220°C.

$C_{36}H_{22}Cl_4FeN_8O_4S_2$ (892.4)	Ber.	C 48.45	H 2.49	N 12.56	S 6.96
	Gef.	C 47.27	H 2.89	N 11.71	S 6.71

89. (3-Ferrocenyl-pyrazolium)-2,3-dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinonid (197)

Wie unter **86.** beschrieben aus 0.63 g (2.5 mmol) **112** und 0.58 g (2.5 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon in 20 ml Methylenchlorid. Ausb. 1.05 g (88%); rotbraunes Pulver, Zers. ab 170°C.

$C_{21}H_{12}Cl_2FeN_4O_2 \cdot H_2O$ (479.2)	Ber.	C 50.71	H 2.82	N 11.27
	Gef.	C 51.01	H 2.62	N 11.26

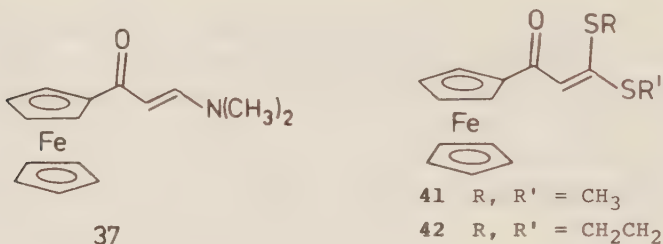
90. 1:1 Gemisch aus 3-Ferrocenyl-pyrazolium-tetrafluoroborat und 1,2-Dichlor-3,6-dihydroxy-4,5-dicyan-benzol (200)

0.63 g (2.5 mmol) **112** in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei Raumtemp. mit 0.4 g (2.5 mmol) Tetrafluoroborsäurediethyletherat versetzt. Nach Zugabe von 0.6 g (2.5 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon fiel sofort ein blaugrüner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Methylenchlorid und Ether gewaschen wurde. Ausb. 0.92 g (65%); grünes schwach hygroskopisches Pulver, Zers. ab 180°C.

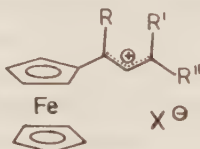
$C_{21}H_{13}Cl_2FeN_4O_2BF_4 \cdot H_2O$ (566.9)	Ber.	C 43.40	H 2.53	N 9.64
	Gef.	C 43.61	H 2.81	N 9.47

D Zusammenfassung

1. Die Reaktion von Acetylferrocen (35) mit Bredereck's Reagens bzw. Schwefelkohlenstoff führt in hohen Ausbeuten zu einem Enaminoketon (37) bzw. zu Oxoketen-S,S-acetalen (41, 42).



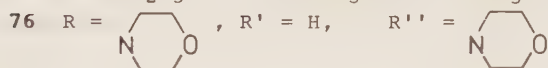
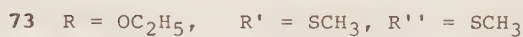
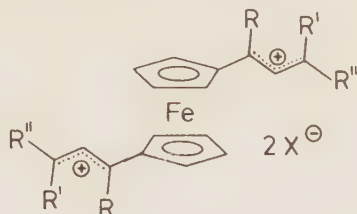
Diese Verbindungen ermöglichen einen einfachen Zugang zu stabilen Ferrocenylallylkationen, deren Farbe je nach Substituentenmuster von orange (75) bis grün (107) variiert.



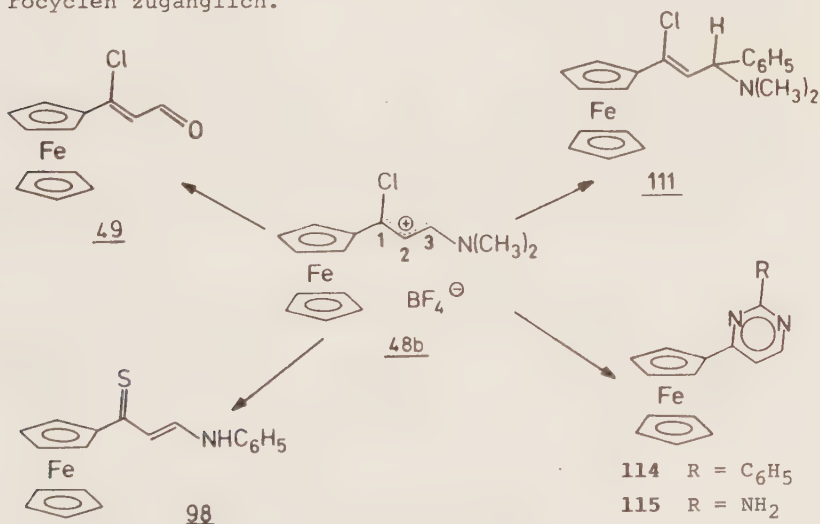
- | | | | |
|------------|--|-------------------------|--|
| 48 | R = Cl, | R' = H, | R'' = N(CH ₃) ₂ |
| 67 | R = OC ₂ H ₅ , | R' = H, | R'' = N(CH ₃) ₂ |
| 71 | R = OC ₂ H ₅ , | R' = SCH ₃ , | R'' = SCH ₃ |
| 75 | R =  , | R' = H, | R'' =  |
| 77 | R = N(CH ₃) ₂ , | R' = H, | R'' = N(CH ₃) ₂ |
| 78 | R = H, | R' = H, | R'' = N(CH ₃) ₂ |
| 107 | R = SC ₂ H ₅ , | R' = H, | R'' = NHC ₆ H ₅ |

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren dieser Verbindungen lassen den Einfluß der Substituenten auf die Ladungsverteilung erkennen. Dadurch kann man eine qualitative Aussage über die Donorstärke des Ferrocenylrestes ableiten. Sie ist mit jener des p-Dimethylaminophenylrestes vergleichbar.

2. Ausgehend von 1,1'-Diacetyl-ferrocen (**38**) werden die ersten stabilen Ferrocen-1,1'-bis-allylkationen (**50**, **73**, **76**, **108**) synthetisiert.

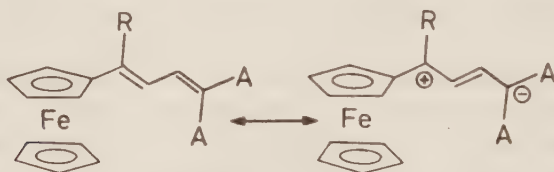


3. Ferrocenylallylkationen besitzen ein großes Synthesepotential. Sie reagieren (z.B. **48b**) mit Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffnucleophilen in 3-Stellung, mit Schwefelnucleophilen in 1-Stellung. Mit bifunktionellen Nucleophilen sind Heterocyclen zugänglich.

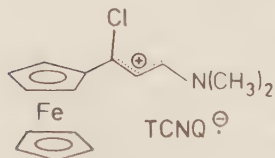


4. Die Umsetzung von Ferrocenylallylkationen mit einer Reihe von methylenaktiven Verbindungen führt zu tieffarbigem Push-pull-butadienen. Im sichtbaren Bereich ihrer Elektrospektren befinden sich zwei intensive Absorptionsbanden. Die kürzerwellige $\pi-\pi^*$ -Bande wird durch Donorsubstituenten R bathochrom, die längerwellige "Ferrocenbande" hingegen hypsochrom verschoben. Akzeptorsubstituenten A bewirken Verschiebungen in umgekehrter Richtung. Die "Ferrocenbande" wird durch R besonders stark beeinflusst. Je nach Art des Substituenten verschiebt sich ihre Lage um bis zu 100 nm.

Der dipolare Charakter der Ferrocenyl-push-pull-butadiene kann anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nachgewiesen werden.

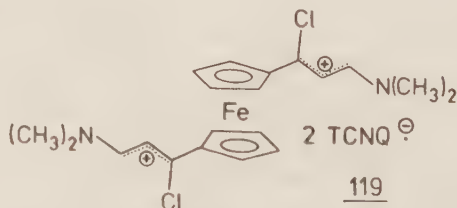


5. Die Reaktion von Ferrocenylallylkationen mit Lithium-7,7,8,8-tetracyanquinodimethanid führt in allen Fällen zu einem Anionenaustausch. Der Einbau von neutralem TCNQ findet nicht statt. Ein Bis-allylkationsalz (**119**) besitzt eine für ein einfaches TCNQ-Salz bemerkenswert hohe elektrische Pulverleitfähigkeit. Sie ist 10^8 mal höher als die des entsprechenden Monokationsalzes (**118**).



118

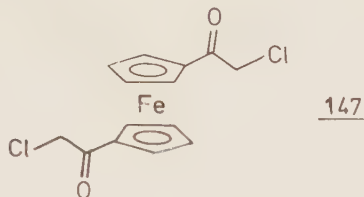
$$\sigma = 6.1 \cdot 10^{-12} \text{ S/cm}$$



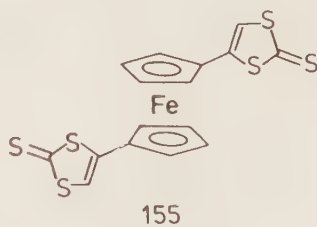
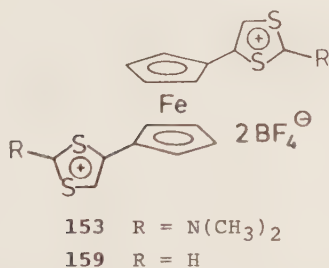
119

$$\sigma = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$$

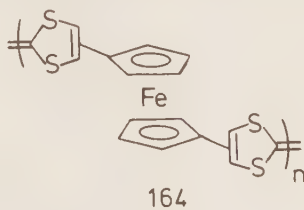
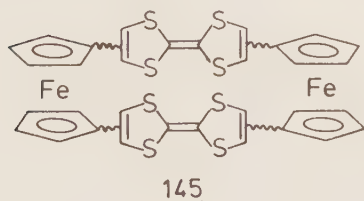
6. Ausgehend von Ferrocen-1,1'-bis-carbonsäure ist 1,1'-Bis-chloracetyl-ferrocen (**147**), das durch Friedel-Crafts-Acylierung von Ferrocen (**1**) nicht gewonnen werden kann, in guter Ausbeute zugänglich.



Ausgehend von 1,1'-Bis-chloracetyl-ferrocen (**147**) werden u.a. 1,3-Dithioliumsalze (**153**, **159**) sowie ein 1,3-Dithiol-2-thion (**155**) synthetisiert. Diese Verbindungen sind poten-



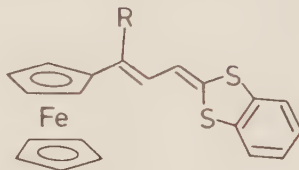
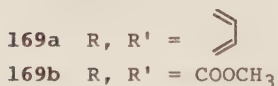
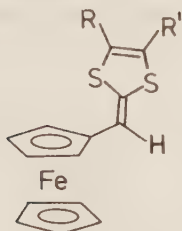
tielle Ausgangsverbindungen für die Synthese eines TTF-Ferrocen-Cyclophans (**145**) bzw. einer polymeren TTF-Ferrocen-Verbindung (**164**), deren CT-Komplexe interessante physikali-



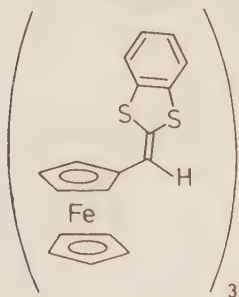
sche Eigenschaften erwarten lassen. Die Umsetzungen füh-

ren aber bislang nur zu Gemischen, die sich wegen der extremen Schwerlöslichkeit der Produkte nicht auftrennen ließen.

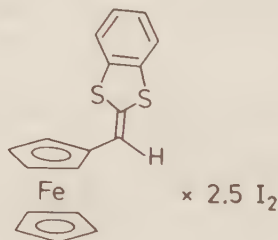
7. Durch Wittig-Reaktion von Ferrocenaldehyden (49, 78a, 97) mit Phosphoranen (168) sind Dithiolylyliden-ferrocene (169, 170), neue elektronenreiche Olefine, in guten Ausbeuten zugänglich. Sie zeigen bei der cyclischen Voltammetrie wie TTF zwei reversible Oxidationsübergänge. Es handelt sich um die ersten Vertreter neuartiger zweistufiger Redoxsysteme bestehend aus einem Metallocenrest und einer Tetrathiafulvalenhälfte.



Durch Oxidation der Dithiolylyliden-ferrocene mit Iod entstehen CT-Komplexe (179, 180).

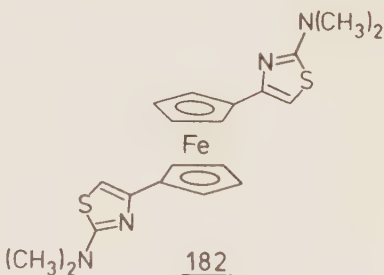
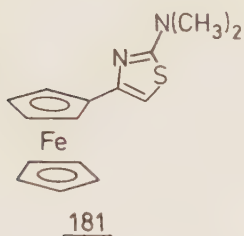


179

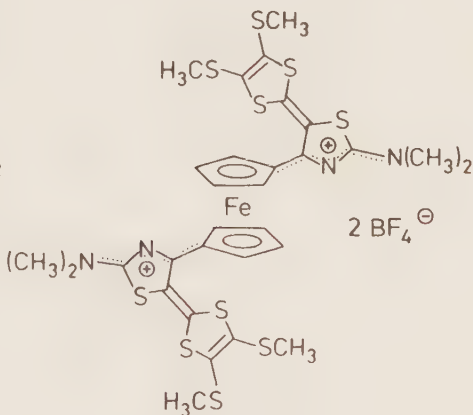
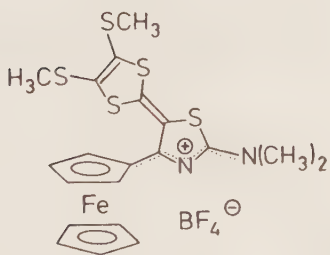


180

8. Durch Hantzsch-Synthese ausgehend von Chloracetylferrocenen (**143**, **147**) können elektronenreiche Thiazole (**181**, **182**) hergestellt werden. Sie reagieren mit Elektrophilen in 5-Stel-

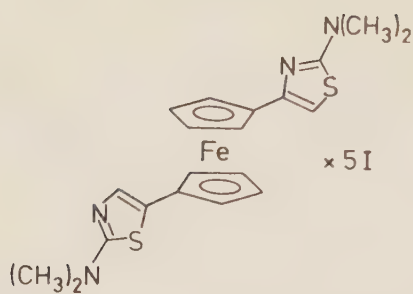


lung. So entstehen z.B. mit einem 1,3-Dithioliumsalz tief-farbige Fulvaleniumsalze (**188**, **189**).

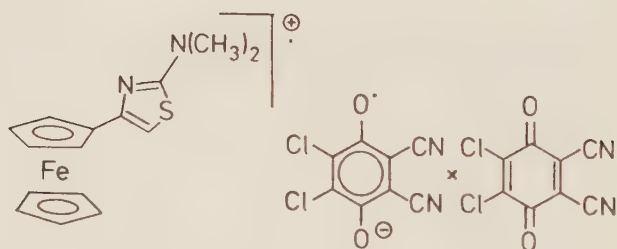


Die Thiazole **181** und **182** setzen sich mit Iod und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (DDQ) zu stabilen CT-Komple-

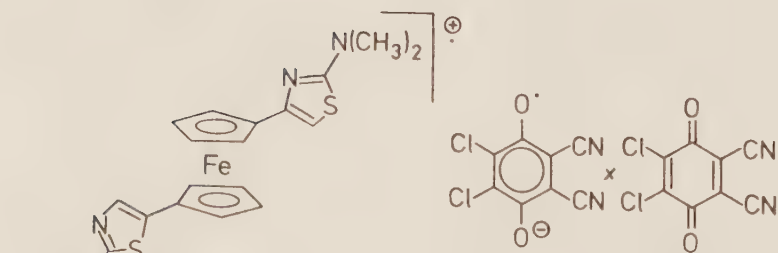
xen (194, 195, 196) um.



194



195



196

E Literaturverzeichnis

1. a) T.J. Kealy und P.L. Pauson, *Nature (London)* **168**, 1039 (1951).
b) S.A. Miller, J.A. Tebboth und J.F. Tremaine, *J.Chem. Soc.* **1952**, 632.
2. L. Kaplan, W.L. Kester und J.J. Katz, *J.Am.Chem.Soc.* **74**, 5531 (1952).
3. a) R.B. Woodward, M. Rosenblum und M.C. Whiting, *J.Am. Chem.Soc.* **74**, 3458 (1952).
b) M. Rosenblum, *Chemistry of the Iron Group Metallo- cenes*, Interscience, New York 1965.
c) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungs- werk zur 8. Auflage, Bd.14, Eisenorganische Verbin- dungen, Teil A, Ferrocen 1, Springer Verlag, Berlin- Heidelberg-New York 1974.
4. a) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting und R.B. Woodward, *J.Am.Chem.Soc.* **74**, 2125 (1952).
b) E.O. Fischer und W. Pfab, *Z.Naturforsch.* **7b**, 377 (1952).
c) E.O. Fischer, *Angew.Chem.* **67**, 475 (1955).
5. a) E.G. Perevalova und T.V. Nikitina, *Organometallic React.* **4**, 163 (1972).
b) B.W. Rockett und G. Marr, *J.Organomet.Chem.* **45**, 389 (1971).
c) B.W. Rockett und G. Marr, *J.Organomet.Chem.* **58**, 323 (1972).
d) B.W. Rockett und G. Marr, *J.Organomet.Chem.* **298**, 133 (1986).
e) B.W. Rockett und G. Marr, *Yearly Report 1973 bis 1983* (siehe Hinweise in d).
6. A. Haaland, *Acc.Chem.Res.* **12**, 415 (1979).
7. a) J.M. Birmingham, *Adv.Inorg.Nucl.Chem.* **2**, 365 (1964).

- b) California Research Corp. (Erf. R.P. Sieg), US-Pat. 2769828 (1965); [Chem.Abstr. **51**, 9707g (1957)].
- 8. a) Shell Research Ltd. (Erf. J.H. Beynon und R.G. Jackson), US-Pat. 3353938 (1967); [Chem.Abstr. **55**, 13832i (1961)].
- b) J.W. Droege, R.W. King, J.S.McNulty und A.Levy, NASA-CR-68228 (1956) 1/30; [Chem.Abstr. **66**, 97046t (1967)].
- 9. a) K. Kaeriyama, Polymer **12**, 422 (1971).
- b) J.J. Dannenberg und J.H. Richards, J.Am.Chem.Soc. **87**, 1626 (1965).
- 10. a) S. Takuze und S. Okamura, J.Polymer.Sci. **A6**, 2907 (1968).
- b) R.E. Bozak, Adv.Photochem. **8**, 227 (1971).
- 11. a) K.-P.S. Kwei, J.Appl.Polymer.Sci. **12**, 1543 (1968).
- b) BASF AG. (Erf. H. Müller-Tamm, E. Stahnecker, L. Zuern und K. Buchholz), D.B.P. 1282937 (1968); [Chem.Abstr. **70**, 29749g (1969)].
- 12. Merck-Index, 8.Aufl., Merck u. Co., USA, 454 (1968).
- 13. a) Bayer AG. (Erf. V. Mues und J. Niggemann), D.O.S. 2702628 (1978); [Chem.Abstr. **89**, 196207c (1978)].
- 14. a) E.I.Edwards, R. Epton und G.Marr, J.Organomet.Chem. **85**, C23 (1975).
- b) K.E. Dombrowski, W. Baldwin und J.E. Sheats, J.Organomet.Chem. **302**, 281 (1986).
- 15. P. Köpf-Maier, H. Köpf und E.W. Neuse, Angew.Chem. **96**, 446 (1984); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **23**, 456 (1984).
- 16. D.N. Hendrickson, Y.S. Sohn, P.M. Duggan und H.P. Gray, J.Chem.Phys. **58**, 4666 (1973).
- 17. A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova und L.P. Jurjewa, Chem.Ber. **93**, 2729 (1960).
- 18. a) E. McCollin-Arnett und R.D. Bushik, J.Org.Chem. **27**, 111 (1962).
- b) E.G. Perevalova, K.J. Grendberg, N.A. Zharikova, S.P. Gubin und A.N. Nesmeyanov, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. **5**, 832 (1966); [Chem.Abstr. **65**, 5344 (1966)].

19. a) G.D. Broadhead, J.M. Osgerby und P.L. Pauson, J.Chem. Soc. **1958**, 650.
b) D.W. Slocum und C.R. Ernst, Adv.Organomet.Chem. **10**, 79 (1972).
c) S. Toma, Collect.Czech.Chem.Comm. **34**, 2235 (1969).
20. a) G. Wilkinson, F.A. Cotton und J.M. Birmingham, J.Inorg.Nucl.Chem. **2**, 95 (1956).
b) R. Riemschneider und D. Helm, Chem.Ber. **89**, 155 (1956).
21. a) J.H. Richards und E.A. Hill, J.Am.Chem.Soc. **81**, 3484 (1959).
b) E.A. Hill und J.H. Richards, J.Am.Chem.Soc. **83**, 3840 (1961).
c) M. Cais, Organometal.Chem.Rev. **1**, 435 (1966).
22. R. Gleiter und R. Seeger, Helv.Chim.Acta **54**, 1217 (1971).
23. a) M. Hisatome und K. Yamakawa, Tetrahedron **27**, 2101 (1971).
b) G.H. Williams, D.D. Traficante und D. Seyferth, J.Organomet.Chem. **60**, C53-C56 (1973).
24. a) S. Lupan, M. Kapon, M. Cais und F.H. Herstein, Angew. Chem. **84**, 1104 (1972); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **11**, 1025, (1972).
b) U. Behrens, J.Organomet.Chem. **182**, 89 (1979).
25. T.D. Turbitt und W.E. Watts, J.Chem.Soc., Perkin Trans. **2**, **1974**, 177.
26. a) A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, A.V. Gerasimenko und N.S. Sazonova, Dokl.Akad.Nauk. SSSR, Ser.Khim. **149**, 1354 (1963); [Chem.Abstr. **59**, 3460h (1963)].
b) N. Cully, W.D. Quail und W.E. Watts, J.Chem.Soc., Perkin Trans. **2**, **1979**, 1148.
27. R.C. Kerber und D.J. Ehntholt, Synthesis **1970**, 449.
28. U. Mueller-Westerhoff, Tetrahedron Lett. **1972**, 4639.
29. a) C.U. Pittman jr., Tetrahedron Lett. **1967**, 3619.
b) C.R. Jablonski, J.Organomet.Chem. **174**, C3-C10 (1979).

30. a) A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Postnov, I.F. Leshcheva und O.P. Turchenko, Dokl.Akad.Nauk. SSSR, Ser.Khim. **189**, 555 (1969); [Chem.Abstr. **72**, 67076j (1970)].
b) T.D. Turbitt und W.E. Watts, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2, **1974**, 185.
31. J.Liebscher und H. Hartmann, Synthesis **1979**, 241.
32. D. Lloyd und H. McNab, Angew.Chem. **88**, 496 (1976); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **15**, 459 (1976).
33. D.M. Sturmer in "Special Topics in Heterocyclic Chemistry" (The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Ed. C.A. Weissberger und E.C. Taylor, Bd. 30, S. 441), John Wiley and Sons, New York 1977.
34. R. Raue und O. Riester in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 16, S. 635, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
35. R. Gompper und H.-U. Wagner, Angew.Chem. **88**, 389 (1976); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **15**, 321 (1976).
36. S. Hünig und K. Deuchert, Angew.Chem. **90**, 927 (1978); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **17**, 825 (1978).
37. a) C. Wurster und E. Schobig, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **12**, 1807 (1879).
b) C. Wurster und R. Sendtner, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **12**, 1803 (1879).
38. a) E. Weitz und K. Fischer, Angew.Chem. **38**, 1110 (1925).
b) E. Weitz, Angew.Chem. **66**, 658 (1954).
39. H. Lang, H. Hönel und H. Hahn, Z.Anal.Chem. **201**, 321 (1964).
40. a) W.R. Boon, Endeavour **26**, 27 (1967).
b) A.D. Dodge, Endeavour **30**, 130 (1971).
41. M. Schellenberg und H.P. Schunke, Chem. in unserer Zeit **10**, 131 (1976).
42. a) F. Wudl, G.M. Smith und E.J. Hufnagel, J.Chem.Soc., Chem.Comm. **1970**, 1453.
b) D.L. Coffen und P.E. Garrett, Tetrahedron Lett. **1969**, 2043.

43. D.S. Acker und W.R. Hertler, *J.Am.Chem.Soc.* **84**, 3370 (1962).
44. a) F. Wudl, D. Wabschall und E.J. Hufnagel, *J.Am.Chem.Soc.* **94**, 670 (1972).
b) J.P. Ferraris, D.O. Cowan, U. Walatka und J.H. Perlstein, *J.Am.Chem.Soc.* **95**, 948 (1973).
c) L.B. Coleman, M.H. Cohen, D.J. Sandman, T.G. Tamagishi, A.F. Garito und A.J. Heeger, *Solid State Commun.* **12**, 1125 (1973).
45. a) A.F. Garito und A.J. Heeger, *Acc.Chem.Res.* **7**, 232 (1974).
b) J.H. Perlstein, *Angew.Chem.* **89**, 534 (1977); *Angew. Chem.Int.Ed.Engl.* **16**, 519 (1977).
c) J.B. Torrance, *Acc.Chem.Res.* **12**, 79 (1979).
d) F. Wudl, *Pure Appl.Chem.* **54**, 1051 (1982).
e) M. Hanack, *Chimia* **37**, 238 (1983).
f) J.M. Williams, M.A. Beno, T.J. Emge, K.D. Carlson und G.W. Crabtree, *Inorg.Chem.* **23**, 3839 (1984).
g) M.R. Bryce und L.C. Murphy, *Nature (London)* **309**, 119 (1984).
h) J.M. Williams, M.A. Beno, H.H. Wang, P.C.W. Leung, Th.J. Emge, U. Geiser und K.D. Carlson, *Acc.Chem.Res.* **18**, 261 (1985).
46. K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen und J.C. Scott, *J.Am.Chem.Soc.* **103**, 2440 (1981).
47. a) E. Amberger, H. Fuchs und K. Polborn, *Angew.Chem.* **97**, 968 (1985); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **24**, 968 (1985).
b) H.H. Wang, M.A. Beno, U. Geiser, M.A. Firestone, K.S. Webb, L. Nunez, G.W. Crabtree, K.D. Carlson, J.M. Williams, L.J. Azevedo, J.F. Kwak und J.E. Schirber, *Inorg.Chem.* **24**, 2465 (1985).
48. a) R.P. Shibaeva, V.F. Kaminskii und E.B. Yagubskii, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **119**, 361 (1985).

- b) M. Tokumoto, K. Murata, H. Bando, H. Anzai, G. Saito, K. Kajemura und T. Ishigiro, Solid State Commun. **54**, 1031 (1985).
49. a) F. Gutmann und L.E. Lyons in "Organic Semiconductors", Wiley, New York 1967, S. 725-730.
- b) R.J. Hoare und J.M. Pratt, J.Chem.Soc., Chem.Comm. **1969**, 1320.
50. E. Bacher, Dissertation, Universität München, 1984.
51. R. Gompper und R. Guggenberger, Tetrahedron **42**, 849 (1986).
52. R. Guggenberger, Dissertation, Universität München, 1985.
53. R. Gompper, P. Kruck und J. Schelble, Tetrahedron Lett. **24**, 3563 (1983).
54. P. Kruck, Dissertation, Universität München, 1986.
55. H. Eichhorn und J. Voithländer, Z.Naturforsch. **18a**, 1373 (1963).
56. a) D.O. Cowan, C. LeVanda, J. Park und F. Kaufman, Acc. Chem.Res. **6**, 1 (1973).
- b) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, M. Katada, J. Motoyama und H. Sano, Inorg.Chim.Acta **73**, 75 (1983).
57. a) Commissariat à l'Energie Atomique (Erf. E. Genies), Fr. Demande FR 2532476 (1984); [Chem.Abstr. **100**, 213053q (1984)].
- b) Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho, Jap.Pat. 5966058 (1984); [Chem.Abstr. **101**, 154927g (1984)].
58. U.T. Mueller-Westerhoff und P. Eilbracht, J.Am.Chem. Soc. **94**, 9272 (1972).
59. A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, G.I. Zudkova und L.S. Isaeva, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. **11**, 2017 (1966); [Chem.Abstr. **66**, 76133d (1966)].
60. a) R. Herrmann und I. Ugi, Angew.Chem. **91**, 1023 (1979); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **18**, 956 (1979).
- b) V.I. Boev und A.V. Dombrovskii, Zh.Obshch.Khim. **50**, 2039 (1980); J.Gen.Chem.USSR **50**, 2039 (1980).

61. A.N. Nesmeyanov, V.A. Sazonova, V.N. Postnov, I.F. Leshcheva und O.P. Yurchenko, Dokl.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. **189**, 55; [Chem.Abstr. **72**, 67076j (1970)].
62. vergleiche Literaturstelle 26b.
63. K. Schlögl und H. Egger, Monatsh.Chem. **94**, 1054 (1963).
64. a) G. Simchen in "Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 2" (Ed. H. Böhme und H.G. Viehe), (Advances in Organic Chemistry, Ed. E.C. Taylor, Bd. 9, S. 393), John Wiley and Sons, New York 1979.
- b) R.F. Abdulla und R.S. Brinkmeyer, Tetrahedron **35**, 1675 (1979).
65. a) H. Meerwein, W. Florian, N. Schon und G. Stopp, Liebigs Ann.Chem. **641**, 1 (1960).
- b) H. Brederick, G. Simchen und F. Effenberger, Chem.Ber. **96**, 1350 (1963).
66. H. Brederick, G. Simchen, S. Rebsdatt, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, Chem. Ber. **101**, 41 (1968).
67. a) R. Gompper und W. Töpfl, Chem.Ber. **95**, 2861, 2871 (1962).
- b) R. Gompper und H. Schäfer, Chem.Ber. **100**, 591 (1967).
68. R.K. Dieter, Tetrahedron **42**, 3029 (1986).
69. a) S. Kato, M. Wakamatsu und M. Mizuta, J.Organomet.Chem. **78**, 405 (1974).
- b) M. Herberhold, J. Ott und L. Haumeier, Chem.Ber. **119**, 850 (1986).
70. H. Quiniou, Phosphorus and Sulfur **10**, 1 (1981).
71. V. Cerny, J. Pavlik und E. Kustkova-Maxova, Collect. Czech.Chem.Comm. **41**, 3232 (1976).
72. J. Maignan und J. Vialle, Bull.Soc.Chim.Fr. **1973**, 2388.
73. a) K. Schlögl und W. Steyrer, Monatsh.Chem. **96**, 1520 (1965).
- b) M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier und M. Applebaum, J.Organomet.Chem. **6**, 173 (1966).
74. V.I. Boev und A.V. Dombrovskii, Zh.Obshch.Khim. **54**, 1617 (1984); J.Gen.Chem.USSR **55**, 1439 (1985).

75. C. Jutz, Chem.Ber. **91**, 850 (1958).
76. H.G. Löhr und F. Vögtle, Chem.Ber. **118**, 905 (1985).
77. C. Jutz, R.-M. Wagner, A. Kraatz und H.G. Löbering, Liebigs Ann.Chem. **1975**, 874.
78. W. Kantlehner in Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 2, Ed. H. Böhme und H.G. Viehe (Advances in Organic Chemistry, Ed. E.C. Taylor, Bd. 9), John Wiley and Sons, New York 1976.
79. M.D. Rausch und D.J. Ciappinelli, J.Organomet.Chem. **10**, 127 (1967).
80. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 14, Eisenorganische Verbindungen, Teil A, Ferrocen 8, S. 358, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974.
81. vergleiche Literaturstelle 65a)
82. R. Spitzner, M. Menzel und W. Schroth, Synthesis **1982**, 206.
83. V.V. Krasnikov und G.N. Dorofeenko, Khim.Geterosikl. Soedin, **1981**, 1032.
84. a) C. Jutz, Tetrahedron Lett. **21**, 1 (1959).
b) D. Mourot und H. Patin, J.Organomet.Chem. **114**, 89 (1976).
c) N. Cully und W.E. Watts, Syn.React.Inorg.Met.-Org. Chem. **10**, 289 (1980).
85. Eastman Kodak Co. (Erf. J.K. Lindsay) US-Pat. 3577238 (1971); [Chem.Abstr. **75**, 50436r (1971)].
86. H. Hartmann, J.Prakt.Chem. **312**, 1194 (1970).
87. M.D. Rausch und A. Siegel, J.Organomet.Chem. **11**, 317 (1968).
88. D.R. Scott und R.S. Becker, J.Chem.Phys. **35**, 516 (1961).
89. a) H.H. Jaffé, J.Chem.Phys. **21**, 156 (1953).
b) M. Rosenblum, J.O. Santer und W.G. Howells, J.Am.Chem. Soc. **85**, 1450 (1963).
c) R.T. Lundquist und M. Cais, J.Org.Chem. **27**, 1167 (1962).

- d) Y.S. Sohn, D.N. Hendrickson und H.B. Gray, J.Am.Chem. Soc. **93**, 3603 (1971).
90. S. Toma, A. Gaplovsky und I. Pavlik, Monatsh.Chem. **116**, 479 (1985).
91. K. Schlögl und W. Steyrer, J.Organomet.Chem. **6**, 399 (1966).
92. K. Schlögl und H. Egger, Liebigs Ann.Chem. **676**, 88 (1964).
93. Z. Arnold, Collect.Czech.Chem.Comm. **26**, 3051 (1961).
94. A. Holy, J. Krupicka und Z. Arnold, Collect.Czech. Chem.Comm. **30**, 4127 (1965).
95. a) H. Kuhn, Angew.Chem. **71**, 93 (1959).
b) H. Kuhn, Fortschr.Chem.Org.Naturstoffe, **16**, 170 (1958).
c) H. Kuhn, Fortschr.Chem.Org.Naturstoffe, **17**, 404 (1959).
96. E. Kottmeier, Dissertation Universität München, 1982.
97. D.N. Hendrickson, Y.S. Sohn, D.M. Duggan und H.B. Gray, J.Chem.Phys. **58**, 4666 (1973).
98. J. Fabian und H. Hartmann, Light absorption of organic colorants; Springer, Berlin 1980.
99. a) R. Gompper und R. Sobotta, Angew.Chem. **90**, 808, 810 (1978); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **17**, 762 (1978).
b) R. Zentgraf, Dissertation Universität München, 1984.
c) E. Kujath, Dissertation Universität München, 1983.
100. a) R. Radeaglia, E. Gey, K.D. Nolte und S. Dähne, J.Prakt. Chem. **312**, 877 (1970).
b) E. Kleinpeter, R. Borsdorf, G. Bach und J. von Großmann, J.Prakt.Chem. **315**, 587 (1973).
101. A. Maccoll, Nature (London), **163**, 178 (1949).
102. B. Speiser, Chem. in unserer Zeit, **15**, 62 (1981).
103. R. Gompper und U. Heinemann, Angew.Chem. **93**, 297 (1981); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **20**, 296 (1981).
104. R. Sobotta, Dissertation Universität München, 1979.
105. R. Gompper und C.S. Schneider, Synthesis, **1979**, 213.
106. R. Gompper und J. Schelble, Synthesis, **1981**, 647.
107. K. Schlögl und A. Mohar, Monatsh.Chem. **93**, 861 (1963).

108. N. Weliky und E.S. Gould, J.Am.Chem.Soc. **79**, 2742 (1957).
109. J. Fabian und H. Hartmann, Tetrahedron **29**, 2597 (1973).
110. L.R. Melby, R.J. Harder, W.R.Hertler, W. Mahler, R.E. Benson und W.E. Mochel, J.Am.Chem.Soc. **84**, 3374 (1962).
111. a) J.S. Chappell, A.N. Bloch, W.A. Bryden, M. Maxfield, T.O. Poehler und D.O. Cowan, J.Am.Chem.Soc. **103**, 2442 (1981).
b) E. Fanghänel, G. Schukat, J. Schützendübel und W. Humsch, J.Prakt.Chem. **325**, 976 (1983).
112. Y. Iida, Bull.Chem.Soc.Jpn. **42**, 71 und 637 (1969).
113. W. Bunzel und F. Vögtle, J.Chem.Soc., Chem.Comm. **1984**, 1034.
114. a) R. Gompper und W. Töpfl, Chem.Ber. **95**, 2881 (1962).
b) R. Gompper, E. Kutter und W. Töpfl, Liebigs Ann.Chem. **659**, 90 (1962).
c) G. Ege, H.O. Frey und E. Schuck, Synthesis **1979**, 376.
d) K. Peseke, J.Prakt.Chem. **323**, 499 (1981).
e) J. Liebscher und H. Hartmann, J.Prakt.Chem. **318**, 705 (1976).
f) J. Mirek und B. Kawalek, Polish J.Chem. **56**, 1121 (1982).
115. K. Sonogashira und N. Hagihara, Kogyo Kagaku Zasshi **66**, 1090 (1963); [Chem.Abstr. **62**, 7794f (1965)].
116. R. Gompper und W. Elser, Liebigs Ann.Chem. **725**, 73 (1969).
117. a) R. Radeaglia und S. Dähne, J.Mol.Structure **5**, 399 (1970).
b) J. Griffiths, Colour and Constitution of Organic Molecules; Academic Press, London 1976, S. 140ff.
118. H.-U. Wagner, HMO-Programm, Universität München 1986.
119. A.A. Koridze und S.P. Gubin, J.Organomet.Chem. **22**, 157 (1970).
120. a) J.P. Guemas, M. Lees und A. Reliquet, Phosphorus and Sulfur **17**, 307 (1983).
b) H. Schubert, J. Bast und M. Regitz, Synthesis **1983**, 661.

121. a) M. Michalik, K. Peseke und R. Radeglia, J.Prakt.Chem. **327**, 103 (1985).
b) G.J. Martin, M.L. Martin und S. Odier, Org.Magn.Reson. **7**, 2 (1975).
122. S. Dähne, Science **199**, 1163 (1978).
123. R. Gompper, H.-U. Wagner und E. Kutter, Chem.Ber. **101** 4123 (1968).
124. a) F. Kaufman und D.O. Cowan, J.Am.Chem.Soc. **92**, 6198 (1970).
b) D.O. Cowan, G.A. Candela und F. Kaufman, J.Am.Chem. Soc. **93**, 3889 (1971).
125. C. Le Vanda, D.O. Cowan, C. Leitch und K. Bechgaard, J.Am.Chem.Soc. **96**, 6788 (1974).
126. Y. Ueno, H. Sano und M. Okawara, J.Chem.Soc., Chem. Commun. **1980**, 28.
127. K. Schlögl, Monatsh.Chem. **88**, 601 (1957).
128. D.O. Cowan und F.M. Weygul, Chem.Eng.News **64** (7), 28 (1986).
129. a) M.B. Laing und K.N. Trueblood, Acta Crystallogr. **19**, 373, (1965).
b) R.K. Bohn und A. Haaland, J.Organomet.Chem. **5**, 470 (1966).
130. J. Ippen, C. Tao-Pen, B. Starker, D. Schweitzer und H.A. Staab, Angew.Chem. **92**, 51 (1980); Angew.Chem.Int. Ed.Engl. **19**, 67 (1980).
131. a) M. Narita und Ch.U. Pittman jr., Synthesis **1976**, 489.
b) A. Krief, Tetrahedron **42**, 1209 (1986).
132. K. Schlögl und H. Egger, Monatsh.Chem. **94**, 376 (1963).
133. a) vgl. E. Fahr, Liebigs Ann.Chem. **638**, 1 (1960).
b) J.N. Bridson und J. Hooz, Org.Synth. **53**, 35 (1973).
134. D. Leaver, W.A.H. Robertson und D.M. McKinnon, J.Chem. Soc. **1962**, 5104.
135. E. Campaigne, R.D. Hamilton und N.W. Jacobson, J.Org. Chem. **29**, 1708 (1964).
136. E. Campaigne und N.W. Jacobson, J.Org.Chem. **29**, 1703 (1964).

137. A. Takamizawa und K. Hirai, Chem.Pharm.Bull. **17**, 1924 (1969).
138. a) K. Hirai, T. Ishiba und H. Sugimoto, Chem.Pharm.Bull. **20**, 1711 (1972).
b) R.D. Hamilton und E. Campaigne, Chem.Heterocyclic Compd. **30**, 271 (1977).
139. a) Ilford Ltd. (Erf. J.D. Kendall und H.D. Edwards), US-Pat. 2493071 (1950); [Chem.Abstr. **44**, 7346i (1950)].
b) R. Wizinger, Quart.Rep.Sulf.Chem. **5**, 191 (1970).
140. a) R. Gompper und R. Guggenberger, Tetrahedron Lett. **27**, 159, (1986).
b) R. Gompper und R. Guggenberger, Tetrahedron **42**, 839, (1986).
141. a) R. Gompper und E. Kutter, Chem.Ber. **98**, 1365 (1965).
b) R. Gompper, E. Kutter und H.-U. Wagner, Angew.Chem. **78**, 545 (1966); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **5**, 517 (1966).
142. vgl. E. Campaigne und R.D. Hamilton, J.Org.Chem. **29**, 1711 (1964).
143. P.R. Moses und J.Q. Chambers, J.Am.Chem.Soc. **96**, 945 (1974).
144. A. Kruger und F. Wudl, J.Org.Chem. **42**, 2778 (1977).
145. E. Fanghänel, L.v. Hinh und G. Schukat, Z.Chem. **16**, 317 (1976).
146. Y. Ueno, Y. Masuyama und M. Okawara, Chem. Lett. **1975**, 603.
147. K. Ishikawa, K. Akiba und N. Inamoto, Tetrahedron Lett. **1976**, 3695.
148. N.C. Gonnella und M.P. Cava, J.Org.Chem. **43**, 369 (1978).
149. a) Z. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto und S. Yoneda, Tetrahedron Lett. **1983**, 3469, 3473.
b) T. Sagimoto, H. Awaji, Y. Misaki und Z. Yoshida, J.Am. Chem.Soc. **107**, 5792 (1985).
150. H. Tatemitsu, E. Mishikawa, Y. Sakata und S. Misumi, J.Chem.Soc., Chem.Comm. **1985**, 106.
151. J.M. Osgerby und P.L.Pauson, J.Chem.Soc. **1961**, 4604.
152. R. Gompper und W. Elser, Tetrahedron Lett. **1964**, 1971.

- 153. J.M. Osgerby und P.L. Pauson, J.Chem.Soc. **1958**, 656.
- 154. a) S. Hünig, H. Balli, H. Conrad und A. Schatt, Liebigs Ann.Chem. **676**, 52 (1964).
b) S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast und D. Scheutzow, Liebigs Ann.Chem. **1973**, 310.
- 155. L. Michaelis, Chem.Rev. **16**, 243 (1935).
- 156. F. Wudl, J.Am.Chem.Soc. **97**, 1962 (1975).
- 157. R. Barone in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" (Ed. C.A. Weißberger und E.C. Taylor, Bd. 34/2, S. 71ff), John Wiley and Sons, New York 1979.
- 158. G. Vernin in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" (Ed. C.A. Weißberger und E.C. Taylor, Bd. 34/1, S. 165ff), John Wiley and Sons, New York 1979.
- 159. A. Hantzsch und H.J. Weber, Chem.Ber. **20**, 3118, 3122, 3129 (1887).
- 160. F. Kurzer und P.M. Sanderson, J.Chem.Soc. **1957**, 4461.
- 161. R. Burtles, F.L. Pyman und J. Roylance, J.Chem.Soc. **1925**, 589.
- 162. K.H. Pannell, B.L. Kalsotra und C. Parkanyi, J. Heterocycl.Chem. **15**, 1057 (1978).
- 163. D.W. Webster, W. Mahler und E.R. Benson, J.Am.Chem. Soc. **84**, 3678 (1962).
- 164. R. Gompper, W. Elser und H.J. Müller, Angew.Chem. **79**, 473 (1967); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. **6**, 453 (1967).
- 165. A. Sasaki, J. Aihara und Y. Matsunaga, Bull.Chem.Soc. Jpn. **47**, 2926 (1974).
- 166. Z. Rappoport, J.Chem.Soc. **1963**, 4498.
- 167. P.G. Farrell, J. Newton und R.F.M. White, J.Chem.Soc.B **1967**, 637.
- 168. G. Lechner, Dissertation, Universität München, 1984.
- 169. V.A. Nefedov, B.P. Bespalov und V.V. Titov, Zh.Org. Khim. **10**, 1553 (1974); J.Org.Chem.USSR **10**, 1567 (1974).
- 170. E. Kutter und R. Gompper, Chem.Ber. **98**, 2825 (1965).
- 171. a) R. Weiß und R. Gompper, Tetrahedron Lett. **1970**, 481.
b) R. Weiß, Dissertation, Universität München, 1968.
- 172. U. Jersak, Dissertation, Universität München, 1974.

173. K. Hartke, T. Kissel, J. Quante und R. Matusch, Chem. Ber. **113**, 1898 (1980).
174. Z. Arnold und A. Holy, Collect.Czech.Chem.Comm. **27**, 2886 (1962).
175. C. Jutz in "Advances in Organic Chemistry" (Ed. H. Böhme und H.G. Viehe, Bd. 9/1, S. 234ff), John Wiley and Sons, New York 1976.
176. A.R. Forrester, J.M. Hay und R.H. Thomson in "Organic Chemistry of Free Radicals", Kap. 6, Academic Press, New York 1968.
177. H.H. Stechl in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/lb, S. 873, Thieme, Stuttgart 1975.
178. G. Briegleb, Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe, Springer, Berlin 1961.
179. a) A.O. Henry, R.L. Brandon und M.E. Browne, Nature (London) **201**, 1119 (1964).
b) R. Neidlein und H. Zeiner, Chem.-Ztg. **107**, 345 (1983).
180. J.M. Mayerle und J.B. Torrance, Bull.Chem.Soc.Jpn. **54**, 3170 (1981).
181. M.E. Peover, J.Chem.Soc. **1962**, 4540.
182. H. Kainer und W. Otting, Chem.Ber. **88**, 1921 (1955).
183. Y. Ueno und M. Okawara, Chem.Lett. **1974**, 1135.
184. H. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, H. Satoh, H. Mikawa und T. Noyami, Heterocycles **20**, 2039 (1983).
185. a) Autorenkollektiv, Organikum, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974.
b) W. Bunge in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart 1975.
186. G.W. Gokel und I.Ugi, J.Chem.Educ. **1972**, 294.
187. M. Rosenblum und R.B. Woodward, J.Am.Chem.Soc. **80**, 5443 (1958).

Lebenslauf

Name: Jörg Bruno Buchweitz

Geb.: 29. August 1957 in Gräfelfing

Eltern: Bruno Buchweitz, Maskenbildner
Felicitas Buchweitz, geb. Stiege

Heirat: 29. September 1983 mit Karin Schell

Schulausbildung: Sept. 1963 bis Juli 1967: Besuch der Volksschule an der Klenzestraße in München
Sept. 1967: Übertritt an das Asam-Gymnasium in München
25. Juni 1976 Abitur

Wehrdienst: Juli 1976 bis Okt. 1977: Grundwehrdienst

Studium: Nov. 1977: Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1980: Diplomvorprüfung
Febr. 1982: Diplomhauptprüfung
März 1982 bis Jan. 1983: Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper
März 1983 bis August 1986: Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper

Berufstätigkeit: März 1983 bis Febr. 1987: angestellt als vollbeschäftigte wissenschaftliche "Hilfskraft" am Institut für Organische Chemie

